

SÉRIE A, N° 1433

N° D'ORDRE :

2297

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René DELUCHAT

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure
Agréé de l'Université.

1^{re} THÈSE. — SYNTHÈSE DES GLYCOLS : $C^6H^4 \begin{cases} \text{CHOH} - R \\ \text{CHOH} - R \end{cases}$

ET DE CERTAINS DE LEURS DÉRIVÉS ;

SYNTHÈSE DES DI-VINYLBENZÈNES, DES DI-PROPÉ-
NYLBENZÈNES ET DES DI-ÉTHINYLBENZÈNES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27/10 1933 devant la Commission d'examen

M. R. LESPIEAU..... *Président.*

M. E. DARMOIS..... } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

SÉRIE A, N° 1433

N° D'ORDRE :

2297

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René DELUCHAT

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure
Agrégé de l'Université.

1^{re} THÈSE. — SYNTHÈSE DES GLYCOLS : $C^6H^4 \begin{cases} \text{CHOH} - R \\ \text{CHOH} - R \end{cases}$

ET DE CERTAINS DE LEURS DÉRIVÉS ;

SYNTHÈSE DES DI-VINYLBENZÈNES, DES DI-PROPÉ-
NYLBENZÈNES ET DES DI-ÉTHINYLBENZÈNES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1933 devant la Commission d'examen

M. R. LESPIEAU..... *Président.*

M. E. DARMOIS..... } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen</i>	G. MAURAIN, <i>Professeur</i> , Physique du globe.	
<i>Doyen honoraire</i>	M. MOLLIARD.	
<i>Profess. honoraires</i> ..	H. LE CHATELIER.	EMILE PICARD.
	H. LEBESGUE.	RÉMY PERRIER.
	A. FERNBACH.	LÉON BRILLOUIN.
	A. LEDUC.	A. DEREIMS.
	E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT.....	Minéralogie.
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	G. URBAIN.....	Chimie générale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	L. MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
	E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et théorie des transf.
	A. COTTON.....	Physique.
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	CHARLES FABRY.....	Physique.
	CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
	P.-A. DANGEARD.....	Botanique.
<i>Professeurs</i>	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
	P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
	E. BLAISE.....	Chimie organique.
	G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique..
	EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.
	HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
	CH. JACOB.....	Géologie.
	P. PASCAL.....	Chimie minérale.
	V. AUGER.....	Chimie appliquée.
	H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
	E. ESCLANGON.....	Astronomie.
	L. BLARINGHEM.....	Botanique.
	C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
	A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
	A. GUILLIERMOND.....	Botanique (P. C. N.).
	H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
	DE BROGLIE.....	Théories physiques.
	G. RIBAUD.....	Etude des combustibles.
E. PECHARD.....	Chimie (Ens. P.C.N.)	PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
A. GUILLET.....	Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS Chimie organ.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRETIEN..... Optique appliquée.
A. MICHEL-LEVY.....	Pétrographie.	FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	P. JOB..... Chimie générale.
E. DARMOIS.....	Physique.	LABROUSTE..... Physique du Globe.
A. DEBIERNE.....	Radioactivité.	PRENANT..... Zoologie.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	VILLEY..... Méc. phys. et expér.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	G. BOHN..... Zoologie (P. C. N.).
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	R. COMBES..... Sc. Natur. (P. C. N.).
H. MOUTON.....	Chimie physique.	GARNIER..... Méc. Rationnelle.
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.)	PÉRES..... Méc. des fluides.
ROBERT-LEVY.....	Zoologie.	HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.).
M. FRECHET.....	Calcul des probab.	LAUGIER..... Physiologie génér.
	et phys. math.	TOUSSAINT..... Technique aéronaut.
FOCH.....	Méc. exp. des fluides.	M. CURIE..... Physique (P. C. N.).



Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A MONSIEUR LE PROFESSEUR LESPIEAU

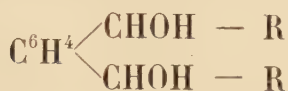
Hommage de ma profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

MEIS ET AMICIS

SYNTHÈSE DES GLYCOLS



ET DE CERTAINS DE LEURS DÉRIVÉS

SYNTHÈSE DES DI-VINYLBENZÈNES

DES DI-PROPÉNYLBENZÈNES,

ET DES DI-ÉTHINYLBENZÈNES

PAR RENÉ DELUCHAT

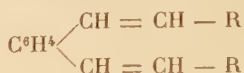
I. — PARTIE HISTORIQUE

INTRODUCTION

La chimie des carbures dérivés du benzène par adjonction de chaînes latérales est actuellement très riche, et comprend un nombre considérable de types. Dans cet ensemble, on connaît actuellement bon nombre de carbures éthyléniques et aussi quelques carbures acétyléniques vrais.

Cependant les carbures dérivés du benzène où l'on rencontre deux chaînes latérales éthyléniques sont assez peu nombreux, et ceux dans lesquels on trouverait deux chaînes latérales, possédant chacune une fonction acétylénique vrai, sont, à notre connaissance, inconnus.

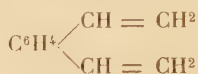
Parmi les carbures diéthyléniques de la forme :



on ne connaissait guère, avant nos recherches, que quelques carbures où les chaînes latérales sont en para l'une par rapport à l'autre.

Citons le paradipropénylbenzène, obtenu récemment par M. Quelet ⁽¹⁾.

En particulier, les divinylbenzènes :



étaient inconnus, bien qu'ayant fait l'objet de recherches de la part de quelques auteurs :

Harry Ingle ⁽²⁾ a tenté d'obtenir le paradivinylbenzène et a effectivement obtenu, d'après sa relation, un produit paraissant bouillir aux environs de 180° à la pression atmosphérique, et que sa décomposition rapide l'a empêché d'isoler.

Braun et Neumann ⁽³⁾ ont de même tenté d'obtenir l'o-divinylbenzène, et ont seulement préparé un produit qu'ils considèrent comme un polymère du carbure. Ces auteurs concluaient d'ailleurs à la non existence probable de l'o-divinylbenzène à l'état non polymérisé.

On voit d'après ces quelques relations que l'obtention des divinylbenzènes présentait quelques difficultés du fait de la fragilité de ces carbures, et de leur grande tendance à la polymérisation, dans le milieu même où ils prenaient naissance.

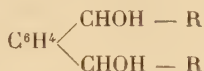
Une partie de notre travail a trait à la préparation de ces carbures, et aussi à celle des dipropénylbenzènes.

⁽¹⁾ R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 45 (1929), 272.

⁽²⁾ H. INGLE, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 27 (1894), 2527.

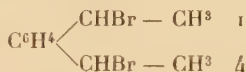
⁽³⁾ J. BRAUN et L. NEUMANN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 53 (1920), 109.

Nous avons pensé les obtenir par enlèvement, direct ou non, de deux molécules d'eau aux glycols :



Ces glycols étaient pour ainsi dire inconnus avant notre travail. Tout au plus, quelques-uns d'entre eux avaient-ils été entrevus par quelques auteurs.

Ingle ⁽¹⁾, faisant réagir l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse de paradiacétylbenzène au bain-marie et dans un courant de CO², avait obtenu le bis.(hydroxy-éthyl)1.4. benzène sous la forme d'une huile incristallisable, ne distillant pas sans se décomposer, et dont il avait pu cependant préparer la dibromhydrine :



Nelken et Simonis ⁽²⁾ en faisant réagir sur l'aldéhyde orthophthalique les dérivés magnésiens des iodures de méthyle, éthyle et phényle, avaient obtenu comme produits de la réaction des huiles incristallisables, ne distillant pas sans décomposition, et d'où ils n'avaient pu, par suite, isoler les glycols à l'état de pureté.

Nous avons obtenu ces glycols à l'état pur ; ce sont tous des corps cristallisés, qui seront décrits au cours de ce travail.

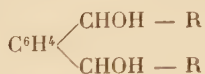
Nous avons employé, pour les préparer, la méthode classique qui consiste à faire réagir les aldéhydes phthaliques sur les dérivés magnésiens des bromures d'alcoyle ou d'aryle. Cette méthode doit conduire, si elle est praticable, à une synthèse des glycols intéressante par sa symétrie.

Cette réaction, parfaitement réalisable dans tous les cas,

⁽¹⁾ H. INGLE, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 27 (1894), 2528.

⁽²⁾ F. NELKEN et H. SIMONIS, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 41 (1908), 987.

est décrite au cours de ce travail. Elle permet d'obtenir les glycols :



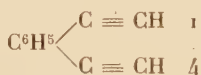
en grande quantité, étant donné que les aldéhydes phtaliques sont actuellement facilement accessibles, leur préparation ayant été mise au point par Thiele et Günther ⁽¹⁾.

Nous employons, au cours de ce travail, les méthodes indiquées par ces auteurs, en y apportant de légères améliorations.

Les carbures diacétyléniques vrais, dont on connaît bien maintenant bon nombre de représentants en série acyclique, grâce aux travaux de Henry sur le dipropargyle, et surtout grâce aux travaux de M. Lespieau qui ont depuis, puissamment contribué à enrichir cette classe de carbures, étaient, en série benzénique, encore inconnus.

Leur obtention était conditionnée, dans l'ordre des recherches entreprises par nous, par la facilité de préparation des divinylbenzènes, d'où on pouvait songer les faire découler de la même façon que l'on sait actuellement, passer du styrène au phénylacétylène.

Il était évident que cette filiation, que l'on pouvait espérer facile dans le cas du dérivé para :



et même du dérivé méta, présenterait sans doute plus de difficultés dans le cas du dérivé ortho, par suite de la proximité des chaînes latérales dans ce cas particulier.

C'est bien d'ailleurs ce que nous avons constaté ; les différents cas seront examinés plus loin et les trois carbures diacétyléniques vrais isomères seront décrits au cours de ce travail.

(1) J. THIELE et O. GÜNTHER, *Ann. Chem.*, **347** (1906), 107.

Celui-ci a été effectué au Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, sous la bienveillante direction de M. le professeur Lespieau.

Je suis heureux de lui présenter ici l'hommage de ma vive gratitude pour l'intérêt avec lequel il a suivi mon travail, et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer pendant mes recherches.

II. — PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE PREMIER

LES MATIÈRES PREMIÈRES

Xylènes. — Nous avons utilisé comme matière première les xylènes fournis par le commerce. On y trouve actuellement ceux-ci à un prix raisonnable et dans un état de pureté satisfaisant.

La question de la pureté des produits initiaux n'intervient d'ailleurs pas avec la même importance dans les trois séries ortho, méta, para ; c'est ainsi que nous avons pu, dans tous nos travaux relatifs à cette dernière série, nous contenter du paraxylène « technique » d'un prix d'achat bien inférieur à celui du paraxylène pur.

En effet, l'état cristallisé de presque tous les dérivés du p.xylène que nous avons préparés, et leurs points de fusion ordinairement plus élevés que ceux des isomères dérivant de l'ortho et du métaxylène, en auraient, en tout état de cause, rendu la purification facile à tous les stades de nos synthèses. En fait, il est facile d'obtenir du paraxylène tétrabromé tout à fait pur — j'entends surtout exempt d'isomères ortho et méta — à partir d'un paraxylène dit « technique ».

Par contre, il nous a été nécessaire, dans le cas de l'ortho et surtout du métaxylène, de partir de produits présentant déjà une assez grande pureté, et cela pour deux raisons :

1° Parce que les purifications ultérieures sont quelquefois difficiles, et ne peuvent être effectuées sans un abaissement

considérable du rendement, par le fait que les solubilités des composés cristallisés des séries ortho et méta sont, en général, dans tous les solvants usuels, plus grandes que la solubilité des dérivés correspondants de la série para. Les purifications sont quelquefois, très rarement heureusement, impossibles dans la série méta où nous rencontrons quelques corps liquides et pratiquement indistillables ;

2° Parce que déjà l'obtention des xylènes tétrabromés ortho et méta est difficile et d'un rendement désastreux, voire même quelquefois impossible, si l'on part de produits par trop impurs. C'est ainsi que, nous étant procuré de l'o.xylène « technique » à 70 o/o d'o.xylène, il nous a été impossible d'en extraire, après bromuration, le dérivé tétrabromé, le produit de la réaction se présentant comme un sirop où l'addition même d'un solvant des produits moins bromés, tel que l'éther ou l'alcool, n'amenait aucune précipitation d'un composé cristallisé.

Xylènes tétrabromés. — La préparation des xylènes tétrabromés à partir des xylènes est classique ⁽¹⁾ : on fait tomber goutte à goutte la quantité théorique de brome dans le xylène porté à une température convenable et exposé à l'influence catalysante du rayonnement solaire.

Devant préparer ces dérivés tétrabromés en assez grande quantité, nous avons fait construire un appareil commode qui sera décrit dans la partie expérimentale, et après avoir utilisé, dans nos premières expériences l'influence du soleil, nous l'avons rapidement remplacée par celle de la lumière artificielle fournie par une puissante lampe 1/2 watt.

Nous avons utilisé pour ces réactions le brome commercial, et nos expériences nous ont montré que le fait de le purifier par distillation et de le dessécher n'amenait aucune amélioration sensible du rendement en xylène tétrabromé.

Au sujet de la quantité de xylène que l'on peut faire

(1) J. THIELE et O. GÜNTHER, *Ann. Chem.*, 347 (1906), 107, 109, 110.

entrer en réaction en une seule fois, nous avons remarqué qu'au-dessus de 200 g. de xylène — ce qui représente l'introduction de près de 1.300 g. de brome — la réaction se poursuit avec moins de facilité et que le rendement décroît.

Le brome réagit avec une facilité sensiblement égale sur les xylènes ortho et para, mais un peu moins facilement, semble-t-il, sur le métaxylène. Dans les trois cas d'ailleurs, la marche de la réaction est semblable ; on constate qu'au début l'absorption du brome est rapide, et seule l'efficacité plus ou moins grande du système de réfrigération limite la vitesse d'écoulement du brome ; au contraire, dès que la moitié du brome a été introduite, la vitesse d'absorption diminue fortement et on doit modérer l'écoulement du brome sous peine d'en perdre une grande partie, entraînée par l'acide bromhydrique qui prend naissance dans la réaction.

Il nous a paru, par contre, que, toutes choses égales d'ailleurs, le rendement en xylène tétrabromé était meilleur lorsqu'on diminuait la durée totale de la réaction. Il est alors nécessaire de posséder un bon système de réfrigération.

Aldéhydes phtaliques. — Diverses préparations ont été indiquées pour les aldéhydes phtaliques, nous avons retenu celles mises au point par Thiele et Günther⁽¹⁾ :

1^o La préparation des aldéhydes ortho et isophtaliques utilise la même réaction : ébullition prolongée pendant 40 heures environ, d'un mélange, en solution hydroalcoolique, de xylène tétrabromé et d'oxalate neutre de potassium ;

2^o La préparation de l'aldéhyde téréphtalique, difficile par le procédé ci-dessus, est réalisée par action d'acide sulfurique concentré et chaud sur le paraxylène tétrabromé, jusqu'à entière dissolution.

(¹) J. THIELE et O. GÜNTHER, *Ann. Chem.*, **347** (1906), 107.

La préparation de l'aldéhyde téréphtalique par ce dernier procédé est facile et fournit rapidement des quantités importantes d'aldéhyde. La seule impureté à craindre est l'acide téréphtalique, qui peut prendre naissance à la faveur d'une température trop élevée; on peut s'en débarrasser par un entraînement de l'aldéhyde à la vapeur d'eau.

Disons cependant que cet entraînement n'est pas facilité par le fait que l'aldéhyde fond à 116° et que son dépôt prématuré bouche rapidement tubes et réfrigérants.

Si la présence d'un peu d'acide téréphtalique ne gêne pas, il est plus rapide de purifier par ailleurs l'aldéhyde par quelques cristallisations dans l'eau chaude.

Depuis le commencement de nos recherches, Weissberger et Bach ⁽¹⁾ reprenant la préparation d'un glycol déjà obtenu par nous, ont été amenés à perfectionner la méthode de préparation de l'aldéhyde téréphtalique. Le perfectionnement consiste, d'après ces auteurs, à éliminer rapidement du milieu réagissant le brome, l'acide bromhydrique et l'anhydride sulfureux formés au cours de la réaction, en faisant passer un courant d'air dans la solution pendant l'action de l'acide sulfurique sur le dérivé tétrabromé du paraxylène. Ces auteurs évitent ainsi la formation d'acide aldéhyde et d'acide téréphtalique, et ils augmentent du même coup le rendement en aldéhyde téréphtalique, qui se trouve porté, d'après leurs expériences, à 90 o/o.

Pour la préparation de l'aldéhyde isophtalique, nous avons employé sans changement la méthode indiquée par Thiele et Günther. Ces auteurs préconisent, une fois la réaction terminée, l'addition de phosphate trisodique à la solution et l'entraînement à la vapeur d'eau. Cet entraînement demande à être surveillé de près, car le dépôt prématuré d'aldéhyde à l'état cristallisé risque de boucher le tube central du réfrigérant. Par ailleurs, nous avons constamment négligé la récupération de l'aldéhyde dissoute dans les

(1) WEISSBERGER et BACH, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 65 (1932), 26.

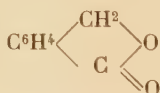
eaux d'entraînement, à l'état d'aldéhydate d'ammoniaque, récupération qui n'est pas rémunératrice et risque d'introduire des impuretés.

En ce qui concerne l'obtention de l'aldéhyde orthophtalique, la méthode d'extraction et de purification indiquée par Thiele et Günther, que nous avons employée au début, sans beaucoup de succès, nous a paru longue et fastidieuse ; nous n'avons jamais obtenu de cette manière un rendement convenable, et l'aldéhyde orthophtalique cristallise mal de l'acétate d'éthyle, sans doute à cause de sa grande solubilité dans ce solvant.

Nous avons jugé plus simple et plus rapide d'opérer par extraction directe suivie, après élimination du solvant, d'une distillation dans le vide. Le rendement de l'opération est de 85 o/o.

Ce produit peut être conservé un certain temps, à l'état cristallisé, sans précautions spéciales. Il est toutefois préférable de le conserver, en solution, dans la benzine anhydre, dans des flacons bouchés.

Phtalide. — A l'époque où nous recherchions une méthode simple et rapide de préparation de l'aldéhyde orthophtalique, nous avons essayé, sur le dérivé tétrabromé de l'orthoxylène, l'action de l'acide sulfurique concentré, dans les mêmes conditions qui permettent avec le dérivé tétrabromé para, l'obtention de l'aldéhyde téréphtalique. Le résultat de cette opération a été tout autre que celui que nous espérions : dans ces conditions, nous avons obtenu, non pas l'aldéhyde o. phtalique, mais la phtalide :



déjà obtenue par plusieurs auteurs par des procédés différents ⁽¹⁾.

(1) J. HESSERT, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 10 (1877), 1445 ; et C. GRAEBE, *Ann. Chem.*, 247 (1888), 292.

Cette réaction, qui montre une fois de plus l'étroite dépendance des chaînes latérales en ortho issues du benzène, nous semble constituer un mode de préparation intéressant de la phtalide.

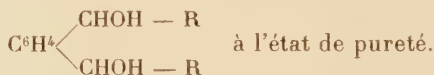
CHAPITRE II

LES GLYCOLS C^6H^4 $\begin{cases} \text{CHOH} - R \\ \text{CHOH} - R \end{cases}$ ET LEURS DÉRIVÉS

BIS-(HYDROXY-ALCOYL)-BENZÈNES ET BIS-(HYDROXY-ARYL)-BENZÈNES.

Nous avons obtenu ces glycols, formant une nouvelle classe de glycols benzéniques pratiquement inconnue avant nos travaux, par action, sur les aldéhydes phtaliques, de dérivés organo-magnésiens bromés, de la forme $R - Mg - Br$, R — étant le radical méthyl, éthyl, ou phényl.

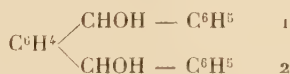
Cette action, qui sera décrite en détail dans la suite de ce travail, conduit, dans tous les cas où nous avons opéré, à des dérivés cristallisés, et c'est cette particularité intéressante qui fait que nous avons pu isoler les glycols :



En effet, les insuccès précédents, relatés dans la partie historique de notre travail, des auteurs qui avaient tenté la préparation de certains de ces glycols, proviennent du fait que, n'ayant pas obtenu du premier coup des dérivés cristallisés, ils ont dû tenter la distillation du produit de la réaction. Cette distillation, ainsi que nous avons pu nous en rendre compte dans nos premières expériences, s'accompagne constamment, d'une part, d'une décomposition importante, et le glycol formé ne saurait être purifié par ce procédé, d'autre part, d'une résinification non moins impor-

tante, qui diminue considérablement le rendement de la réaction.

On peut songer, et c'est l'idée que nous avons eue au début de nos expériences, après nous être rendu compte de l'impossibilité de la purification des glycols par distillation, à passer par l'intermédiaire de produits plus facilement isolables, en particulier les di-acétines des glycols. En fait, c'est seulement dans un cas que nous avons été forcé de passer par l'intermédiaire de la di-acétine, que nous avons ensuite, après purification, saponifiée, retournant ainsi à un glycol plus pur qui a cristallisé alors que le produit brut ne cristallisait pas. Ce cas est celui de l'o bis-(hydroxy-benzyl)-benzène :



dont l'obtention sera décrite en détail au cours de ce travail.

Dans tous les autres cas la cristallisation des glycols s'est produite pendant nos essais d'acétylation, et nous n'avons pas été obligé de passer par l'intermédiaire des di-acétines.

Cette cristallisation, mis à part le cas particulier de l'o.bis-(hydroxy-benzyl)-benzène déjà mentionné, s'est produite avec assez de facilité dans les dérivés para et ortho, et beaucoup plus difficilement dans les dérivés méta, surtout pour le m.bis-(hydroxy-propyl)-benzène. Celui-ci se trouva d'ailleurs posséder le point de fusion le plus bas, 67°, de toute la série des glycols que nous avons préparés.

Depuis la préparation effectuée par nous du p.bis-(hydroxy-benzyl)-benzène, fondant à 172°, Weissberger et Bach (1), au cours d'un travail déjà cité, ont repris notre préparation dans un esprit différent; ils ont retrouvé le glycol fondant à 172°, et ils ont isolé aussi, dans le produit de la réaction, son stéréoisomère fondant à 131°; cette séparation,

(1) WEISSBERGER et BACH, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 65 (1932), 26.

qui s'est révélée facile dans ce cas particulier, doit être également possible dans les autres cas.

Nous décrirons, dans la suite de ce travail, trois ensembles de glycols que nous avons préparés :

1° *Les bis-(hydroxy-éthyl)-benzènes :*



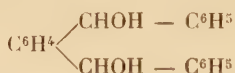
obtenus par condensation des aldéhydes phtaliques avec le dérivé magnésien du bromure de méthyle ;

2° *Les bis-(hydroxy-propyl)-benzènes :*



obtenus de la même façon que les précédents par action des aldéhydes phtaliques sur le dérivé magnésien du bromure d'éthyle ;

3° *Les bis-(hydroxy-benzyl)-benzènes :*



obtenus pareillement par action des aldéhydes phtaliques sur le dérivé magnésien du bromure de phényle.

Seuls, les deux premiers ensembles de glycols cités constituent, pour la suite de ce travail, un matériel de synthèse ; nous avons seulement préparé les bis-(hydroxy-benzyl)-benzènes pour étudier la capacité de réaction des aldéhydes phtaliques sur le magnésien du bromure de phényle, et pour déterminer si cette action conduirait, comme dans les autres cas, à des glycols cristallisés facilement isolables, et utilisables pour d'autres synthèses.

En ce qui concerne les points de fusion des glycols pris dans leur ensemble, on peut faire deux remarques, suggérées par le tableau ci-dessous :

	Radical méthyl	Rad. éthyl	Rad. phényl
Glycol o. . . .	105	79	90
» m. . . .	98	67	157
» p. . . .	80-81	118	172

1^o On attendrait, dans le cas des para-glycols, par suite de la symétrie plus grande de leurs molécules, un point de fusion plus élevé que pour les isomères o. et m. des mêmes séries; cette règle, qui se vérifie pour les deux dernières séries, semble être infirmée par la première, où le point de fusion du para-glycol se trouve être inférieur à celui de l'ortho-glycol correspondant.

Il est probable que, dans ce cas particulier, la séparation des isomères conduirait à deux glycols de point de fusion beaucoup plus élevé;

2^o De la première à la deuxième série, et compte tenu de la remarque précédente, les points de fusion des glycols homologues s'abaissent nettement, quand on passe de l'une à l'autre.

Cette remarque s'applique également aux dibromhydrines des glycols, comme nous le verrons par la suite.

*
..

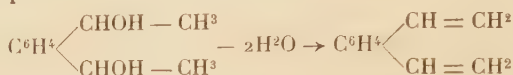
Essais de déshydratation des bis-(hydroxy-éthyl)-benzènes et des bis-(hydroxy-propyl)-benzènes.

En préparant ces glycols, notre intention était de les utiliser pour obtenir les carbures di-éthyléniques correspondants, di-vinyl- et di-propényl-benzènes :



Pour obtenir ces carbures diéthyléniques, le plus simple eut été de déshydrater les glycols.

Exemple :



Nous l'avons tenté de deux façons différentes :

1^o Distillation des glycols dans un vide poussé ;

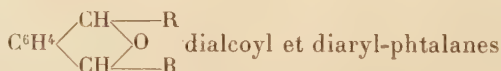
2^o Action de l'acide sulfurique étendu ;

Dans le cas des glycols méta et para, ces deux méthodes ne nous ont conduit à aucun résultat :

La distillation, ainsi qu'il a été mentionné plus haut, effectuée, même sous un vide de 2 mm., amène une décomposition du glycol ainsi qu'une résinification, sans qu'il soit possible de caractériser la formation de carbures éthyléniques.

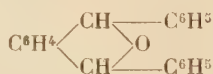
L'action de SO^4H^2 ne conduit pas non plus à un résultat car elle laisse le plus souvent le glycol inaltéré.

Dans le cas des glycols ortho, ces deux procédés ne conduisent pas davantage aux carbures cherchés, mais l'une et l'autre méthode provoquent la déshydratation partielle de l'o. glycol, avec formation d'éthers-oxydes internes de formule :



produits déjà mentionnés par Nelken et Simonis ⁽¹⁾ au cours de leurs essais d'isolement des o.glycols.

Ces produits que nous avons obtenus à l'état de pureté, et dont l'un, le diphényl-phthalane :



est cristallisé et fond à 93^o seront décrits dans la suite de ce travail.

⁽¹⁾ F. NELKEN et H. SIMONIS, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **41** (1908), 987.

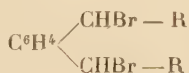
Ces résultats nous ont montré que la déshydratation directe des glycols, à supposer qu'elle fût possible pour les glycols méta et para, ne convenait pas comme méthode générale de préparation des di-vinyl et di-propénylbenzènes, à cause des réactions particulières de cyclisation, présentées par les glycols ortho.

*
..

Passage indirect aux carbures diéthyléniques ; dibromhydrines des glycols. — Nous avons préparé les dibromhydrines des trois ensembles de glycols que nous avons obtenus, par action du tribromure de phosphore sur les glycols maintenus, en solution chloroformique, à 0°. La méthode que nous avons employée est simple et rapide et nous a conduit au résultat cherché dans tous les cas, si l'on excepte le cas particulier, étudié plus loin, de l'o.bis-(hydroxy-benzyl)-benzène.

Le rendement presque quantitatif de cette réaction doit être attribué au fait que la bromuration se fait bien à une température relativement basse.

Les dibromhydrines :



que nous avons obtenues par ce procédé peuvent se ranger en deux groupes :

1° *Dibromhydrines des o. et p. glycols.* Ce sont des corps cristallisés, de purification facile, et se conservant bien. Les o.dibromhydrines donnent aisément de gros cristaux très bien formés.

2° *Dibromhydrines des m. glycols.* Ces trois dibromhydrines se présentent sous forme de sirops que nous n'avons pu faire cristalliser ; nous n'avons également pas pu les distiller, même sous un vide de 1/10^e de millimètre, sans observer

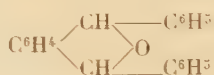
une décomposition partielle. Cette décomposition se poursuit pour les dibromhydrines :



suivant un processus, général pour toutes nos bromhydrines des mêmes types, qui sera exposé plus loin.

Cas particulier de l'o.bis-(hydroxy-benzyl)-benzène.

Dans ce cas, l'action de PBr^3 sur le glycol, effectuée à la manière habituelle, ne nous a pas conduit à la dibromhydrine attendue, mais à l'éther-oxyde interne :



dont la préparation, mentionnée plus haut, a été faite aussi par déshydratation directe du glycol. Il faut admettre que dans ce cas, PBr^3 a agi comme déshydratant, la déshydratation se faisant de la seule façon possible dans la molécule, pour donner naissance à l'oxyde interne. Cette réaction anormale correspond certainement à une grande difficulté de bromuration du glycol, car l'action de l'acide bromhydrique gazeux, effectuée sur le glycol en solution acétique ne nous a pas davantage conduit à la dibromhydrine cherchée.

On peut considérer cette réaction anormale comme résultant d'un cas particulier d'empêchement stérique ; il faut remarquer toutefois que, si la dibromhydrine ne se fait pas, il est facile d'obtenir la di-acétine, produit cristallisé préparé par nous et fondant à 106^0 5.

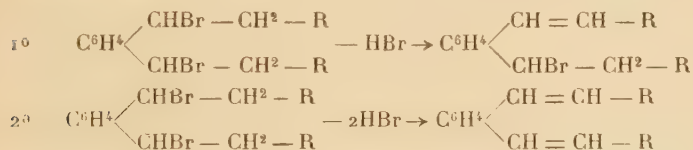
∴

Etude des dibromhydrines des glycols. Action de la chaleur. — Les dibromhydrines mentionnées plus haut sont très stables à la température ordinaire, et peuvent être conservées sans altération. Elles se décomposent au contraire

quand on les soumet à l'action de la chaleur, et lorsque, en particulier, on cherche à les distiller.

Nous avons d'abord constaté et étudié cette décomposition sur les dibromhydrines des m.bis-(hydroxy-éthyl) et m.bis-(hydroxy-propyl)-benzènes, lorsque nous avons cherché à les distiller, espérant ainsi les obtenir à l'état de pureté. Plus tard, les dibromhydrines des o. et p.bis-(hydroxy-éthyl)- et bis-(hydroxy-propyl)-benzènes, soumises au même traitement, se sont aussi décomposées et nous ont fourni des résultats analogues. Voici ces résultats :

Chauffées dans un ballon à distiller sous un vide de 3 mm. les dibromhydrines ci-dessus se décomposent avec départ d'acide bromhydrique, et formation d'une ou deux doubles liaisons dans la molécule, suivant les schémas :



Cette décomposition conduit donc à la formation :

1° de monobromhydrines éthyléniques ;

2° de carbures di-éthyléniques.

Cette décomposition se produit suivant le même processus pour les dibromhydrines o. m. et p., et si nous n'avons pas, dans tous les cas, isolé à l'état de pureté la monobromhydrine; nous avons cependant constaté qu'elle constituait toujours le terme intermédiaire de la décomposition.

CHAPITRE III

LES CARBURES DIÉTHYLÉNIQUES : DIVINYLBENZÈNES ET DIPROPÉNYLBENZÈNES

Préparation des divinyl- et dipropénylbenzènes. — Le mode de décomposition que nous venons d'étudier, s'il constitue un mode de formation intéressant des carbures diéthyléniques, n'en fournit pas cependant une bonne méthode de préparation : le rendement en carbure est faible, du fait que plusieurs distillations sont nécessaires pour arriver à un produit ne renfermant plus de brome, et que le milieu fortement acide dans lequel ces carbures prennent alors naissance n'est pas favorable à la conservation de corps aussi fragiles que les divinyl- et les dipropénylbenzènes. En fait, chaque distillation laisse un résidu abondant indistillable, ce qui réduit le rendement en carbure.

Nous avons donc cherché à rendre cette décomposition plus régulière par un réactif qui, provoquant le départ d'acide bromhydrique à une température peu élevée, fixerait cet acide dès sa formation.

La potasse, si fréquemment employée sous des formes diverses comme agent d'élimination d'HBr, n'a pas retenu notre attention ; d'une part, un réactif aussi énergique n'était pas nécessaire et, d'autre part, nous pouvions craindre que la potasse donnât lieu à des réactions secondaires ou à des polymérisations.

Nous avons constamment employé, pour la préparation de nos carbures, la quinoléine.

Elle provoque l'élimination d'HBr à une température peu élevée, et l'excès peut, après réaction, en être facilement éliminé, soit par distillation, soit par traitement ménagé à l'acide sulfurique étendu et froid.

Le mode de réaction que nous avons toujours utilisé avec succès a été le suivant :

Distillation, sous un vide d'environ 3 mm., d'une solution de dibromhydrine dans un excès de quinoléine. Cette réaction sera examinée en détail dans la suite de ce travail. Disons cependant qu'il se forme, au cours de la réaction, un produit d'addition intermédiaire facilement reconnaissable, et dont la décomposition provoque la mise en liberté et la distillation du carbure. On se trouve donc dans des conditions favorables à une bonne extraction du carbure du milieu de la réaction, et en fait le rendement atteint environ 70 o/o de la dibromhydrine mise en œuvre.

Nous avons préparé par ce procédé :

1^o *Les trois divinylbenzènes* : $C^6H^4(CH=CH^2)^2$;

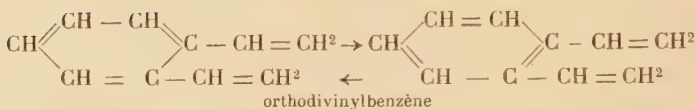
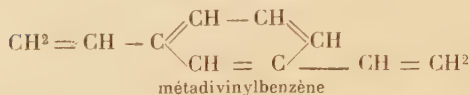
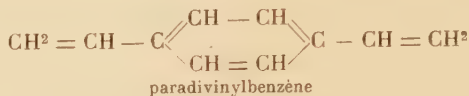
2^o *Les trois dipropénylbenzènes* : $C^6H^4(CH=CH-CH^3)^2$; nous avons notamment retrouvé le paradipropénylbenzène, cristaux fondant à 63°, déjà obtenu par M. Quelet (¹).

Etude particulière des divinylbenzènes. — L'o. et le m.divinylbenzènes se présentent, à la température ordinaire, comme des liquides très réfringents ; le paradinvinylbenzène est cristallisé, manifestant ainsi la plus grande symétrie de sa molécule.

Ces trois carbures sont caractérisés par un indice de réfraction élevé, de l'ordre de 1,58. Leur réfraction moléculaire présente par suite une exaltation considérable, qui va de 2,01 pour l'orthodivinylbenzène à 2,31 pour le carbure méta, et atteint 3,40 pour le carbure para. Ces exaltations sont normales pour des corps de cette constitution ; en effet, les doubles liaisons des chaînes latérales forment avec

(¹) R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 45 (1929), 272.

celles du benzène, des « systèmes actuellement conjugués » — suivant l'expression de Brühl — formés de trois et même, dans le cas du paradivinylbenzène, de quatre doubles liaisons :



Il n'est donc pas étonnant que le paradivinylbenzène possède une exaltation nettement supérieure à celle des deux autres.

Remarquons, en outre, que l'exaltation trouvée pour l'ortho-divinylbenzène est exactement le double de celle du styrène, laquelle est égale à 1.

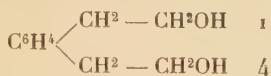
Le caractère fondamental des divinylbenzènes est leur fragilité. Ils sont très sensibles à l'action de la chaleur, qui les polymérise rapidement. Mais cette polymérisation se produit aussi, à la température ordinaire, avec plus ou moins de rapidité. Elle se produit en quelques jours pour le méta- et le paradivinylbenzène que nous avons préparés, en quelques semaines pour l'ortho-divinylbenzène. Cette lenteur relative de transformation pour ce dernier carbure, nous avait fait annoncer qu'il ne se polymérisait pas ⁽¹⁾; nous devons aujourd'hui revenir sur cette affirmation car nous avons assisté depuis à sa transformation.

Ces carbures donnent d'abord, en se polymérisant, une gelée incolore analogue à celle que donne le styrène, mais chauffée, cette gelée ne redonne pas de carbure initial; elle

(1) R. DELUCHAT, *C. R.*, **192** (1931), 1387.

se transforme rapidement en une masse résineuse et dure insoluble dans les solvants habituels.

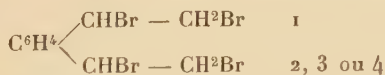
Postérieurement à la préparation effectuée par nous, M. Sabetay ⁽¹⁾ a préparé le paradivinybenzène par déshydratation par la potasse anhydre du p.diéthylolbenzène :



Il décrit ce carbure comme un corps stable, sans tendance à la polymérisation, et il émet l'hypothèse que cette polymérisation peut être provoquée dans notre procédé de préparation, par la présence de traces d'acides halogénés, le mode de préparation ci-dessus excluant leur présence. Il nous semble que la facilité avec laquelle la quinoléine fixe les acides halogénés exclut aussi, dans notre mode de préparation, cette cause de polymérisation ; d'autre part, la facile polymérisation du styrolène fait penser que les divinybenzènes doivent aussi présenter cette tendance. En fait, comme pour le styrolène, la lumière semble être un facteur susceptible d'accélérer cette polymérisation, comme nous l'avons constaté pour l'orthodivinybenzène.

La détermination des constantes des divinybenzènes doit donc être faite aussitôt après la préparation, et il est indispensable, si l'on veut utiliser ces carbures pour des synthèses ultérieures, de les transformer le jour même.

Par exemple, l'action du brome sur ces carbures placés en solution chloroformique, violente au début, fournit avec un rendement quantitatif, les divinybenzènes tétrabromés :



qui sont des solides blancs cristallisés, faciles à purifier et se conservant bien.

(1) S. SABETAY, *C. R.*, 192 (1931), 1110.

Etude particulière des dipropényl-benzènes. — De ces carbures, un seul, le paradipropénylbenzène est cristallisé à la température ordinaire ; les deux autres, liquides très réfringents, possèdent de fortes exaltations de la réfraction moléculaire : 3,2 pour l'o. dipropénylbenzène, 3,67 pour le m. dipropénylbenzène.

Elles sont beaucoup plus fortes que celles des divinylbenzènes correspondants. Elles sont cependant acceptables, si l'on considère que le propénylbenzène a une exaltation d'environ 1,40, nettement supérieure à celle du styrolène.

Transformation des dipropénylbenzènes par absorption d'oxygène. — Les dipropénylbenzènes se rapprochent des divinylbenzènes par certaines de leurs propriétés : c'est ainsi en particulier qu'ils fixent violemment le brome pour donner des dérivés tétrabromés cristallisés. Mais ils s'en distinguent nettement par une propriété fondamentale : l'absorption spontanée, à la température ordinaire, de l'oxygène de l'air.

Nous avons vu que les divinylbenzènes que nous avons préparés manifestent une grande tendance à la polymérisation ; il n'en est pas de même pour les dipropénylbenzènes qui, placés dès leur préparation dans des tubes que l'on scelle après y avoir fait le vide, se conservent très bien ; le paradipropénylbenzène, en particulier, a conservé jusqu'à présent son bel état cristallisé.

Il n'en est plus de même lorsqu'on abandonne ces carbures à l'air, sans précautions spéciales.

La première modification que l'on constate, et cela après 24 heures seulement, est un changement complet d'odeur. L'odeur agréable, mais peu prononcée des dipropénylbenzènes ortho et méta, et celle très agréable de menthe du carbure para se trouvent rapidement dissimulées par une odeur forte, assez complexe, et plutôt désagréable.

Corrélativement, au bout de quelques jours, on constate une légère augmentation de la densité des carbures liquides,

tandis que le paradipropénylbenzène jaunit et se liquéfie peu à peu.

Le réactif de Schiff donne alors avec les trois dipropénylbenzènes en voie de transformation, une franche coloration violette, indiquant par là la naissance, au sein du carbure, d'un corps à fonction aldéhydique, probablement éthylénique.

L'absorption de l'oxygène de l'air est montrée, de façon qualitative, en isolant un échantillon de chacun des carbures sous la cloche courbe, en présence d'air, dans une première expérience, d'oxygène dans une seconde.

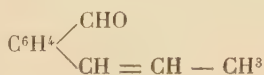
L'absorption d'oxygène constatée est régulière, et, comme on pouvait s'y attendre, plus rapide dans le deuxième cas que dans le premier.

Une détermination de la quantité d'oxygène absorbé dans une oxydation plus complète est faite sur un échantillon de paradipropénylbenzène abandonné à l'air depuis un an, et qui s'est rapidement transformé, dans cet intervalle, en une résine jaunâtre. Cette analyse montre que la molécule de carbure a absorbé trois atomes d'oxygène.

On peut donc émettre l'hypothèse que le carbure, en s'oxydant, se transforme, au moins d'une façon transitoire, en une sorte d'ozonide :



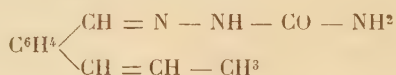
décomposable par la chaleur ou par l'eau en donnant naissance d'une part à de l'aldéhyde acétique, d'autre part à une aldéhyde propénylbenzoïque :



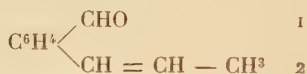
Actuellement l'aldéhyde parapropénylbenzoïque est connue et sa préparation est due à M. Quelet ⁽¹⁾.

Jusqu'à présent nous n'avons pas pu, par distillation du carbure oxydé, extraire du milieu l'aldéhyde parapropénylbenzoïque, non plus que retrouver sa semi-carbazone, qui fond d'après M. Quelet à 230°. La semi-carbazone que nous avons obtenue ne fond pas, ce qui donne à penser que, si l'aldéhyde parapropénylbenzoïque se forme dans l'oxydation du paradipropénylbenzène, elle se transforme ensuite rapidement en un produit plus condensé.

L'hypothèse que nous avons émise trouve cependant un sérieux appui dans le cas de l'oxydation de l'o.dipropénylbenzène. Là, en effet, nous avons pu préparer, à partir du produit d'oxydation, une semi-carbazone, fondant à 205°, en quantité suffisante pour en faire l'analyse ; cette analyse conduit à la formule :



qui est la semi-carbazone de l'aldéhyde orthopropénylbenzoïque :



nous n'avons pu jusqu'à présent, isoler une quantité de cette aldéhyde o.propénylbenzoïque suffisante pour l'analyser, bien que la distillation du produit oxydé, décrite dans la suite de ce travail, nous ait fourni un mélange de carbure et d'aldéhyde, d'où nous avons pu extraire une combinaison bisulfitique.

Le produit d'oxydation du m.dipropénylbenzène nous a fourni, de même, par distillation, un mélange d'aldéhyde et de carbure, d'où nous avons pu extraire une semi-carbazone et une combinaison bisulfitique.

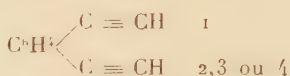
(1) R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 45 (1929), 271.

L'étude de l'oxydation des dipropénylbenzènes n'est donc pas terminée, et nous nous proposons de la poursuivre, pour en tirer des conclusions plus précises que celles que nous exposons ici.

CHAPITRE IV

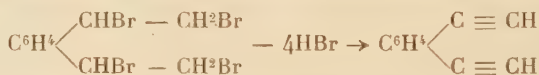
LES CARBURES DIACÉTYLÉNIQUES : DIÉTHINYLBENZÈNES

Passage des divinylbenzènes aux carbures diacétyléniques : diéthinylbenzènes :



Les carbures diacétyléniques représentent la phase dernière du travail de synthèse que nous nous étions proposé.

Nous avons obtenu ces trois carbures par enlèvement de quatre molécules de BrH aux dérivés tétrabromés des divinylbenzènes, dérivés qui sont mentionnées plus haut :



De tous les moyens habituellement employés pour soustraire l'acide bromhydrique à une molécule organique, dans le but d'obtenir un carbure acétylénique, c'est l'action de la potasse en solution alcoolique qui a retenu notre attention ; c'est en particulier par ce procédé que Moureu et Delange ⁽¹⁾ après plusieurs auteurs, ont réalisé une préparation du phényl acétylène à partir du styrolène dibromé, avec un rendement intéressant.

La préparation des méta- et para-diéthinyl-benzènes par ce procédé, à partir des dérivés tétrabromés correspondants, nous apparaissait comme facile, étant donné l'indépendance relativement grande des chaînes latérales, surtout dans le

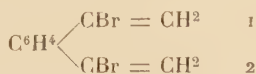
⁽¹⁾ C. MOUREU et R. DELANGE, *Bull. Soc. Chim.* [3], 25 (1901), 311.

dérivé para. L'expérience, comme nous le verrons dans la suite de ce travail, a bien vérifié nos prévisions, et nous avons obtenu, le paradiéthynylbenzène ⁽¹⁾ avec facilité, et le métadiéthynylbenzène, avec toutefois plus de difficulté et avec un rendement nettement moins bon.

Il en allait autrement dans la préparation de l'orthodiéthynylbenzène ; en effet, dans ce cas particulier, les expériences de nombreux auteurs sur les dérivés du benzène présentant deux chaînes latérales en position ortho, et aussi les quelques réactions anormales que nous rencontrons au cours de ce travail, faisaient prévoir que l'o.diéthynylbenzène serait plus difficile à atteindre, et que l'action de la potasse sur le dérivé tétrabromé de l'o.divinylbenzène donnerait sans doute lieu à des réactions secondaires affaiblissant le rendement en carbure attendu.

En fait l'action de la potasse a donné lieu dans ce cas à des réactions de cyclisation, puisque nous avons pu, dans les produits de la réaction, caractériser la présence de naphthalène. Par contre nous avons obtenu à grand'peine quelques gouttes d'o diéthynylbenzène, ce qui nous amène à conclure que l'action de la potasse ne constitue pas un procédé avantageux de préparation de ce carbure diacétylénique vrai.

Dans ces conditions, et après avoir essayé sans aucun succès l'action de la quinoléine sur le dérivé tétrabromé, et aussi sur le dérivé dibromé diéthylénique :



qui sera décrit plus loin ; sachant d'autre part les insuccès de Bourguel ⁽²⁾ dans l'action de l'amidure de sodium sur les composés dibromés de la forme :



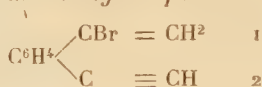
⁽¹⁾ R. LESPIEAU et R. DELUCHAT, *C. R.* **190** (1930), 683.

⁽²⁾ M. BOURGUEL, *Ann. Chim.* [10], **3** (1925), 233.

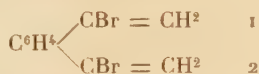
nous avons tenté, et utilisé avec plus de succès l'action de l'éthylate de sodium en solution alcoolique sur le dérivé tétrabromé de l'o. divinylbenzène.

Cette réaction nous a permis d'isoler, non seulement l'o. diéthynylbenzène qui représente le dernier terme de l'action de l'éthylate de sodium, mais encore deux composés intermédiaires :

1° le monobromure acétylénique vrai :



2° le dibromure diéthylénique :



En définitive, si l'obtention de l'o. diéthynylbenzène nous a été possible, elle a présenté des difficultés beaucoup plus grandes que dans les deux autres cas, et c'est cela même qui nous a permis d'isoler les composés intermédiaires formant les différents stades de l'enlèvement de l'acide bromhydrique par l'éthylate de sodium.

III. PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Préparation des xylènes tétrabromés.

Le mode de préparation ne subit que de très légères modifications d'un xylène à l'autre, si ce n'est que pour des quantités égales de xylène, la durée de la réaction est un peu supérieure dans le cas de la bromuration du métaxylène, et aussi que, par suite du haut point de fusion du p.xylène tétrabromé, il est nécessaire, vers la fin de la bromuration du p.xylène, de porter le milieu à 175°.

Description de l'appareil. — L'appareil qui nous a constamment servi, et qui peut être utile pour d'autres expériences, est constitué par un ballon de 3 litres en pyrex à col long, dont nous avons encore fait rallonger le col d'environ 5 cm. ; celui-ci est terminé par un rodage, sur lequel peut s'appliquer un chapeau en verre présentant lui-même à sa partie supérieure, deux ouvertures rodées. Dans la première ouverture s'applique une ampoule à brome présentant, sur le tube d'échappement, un rodage extérieur et dont l'extrémité du tube descend aussi bas que possible (vers le milieu du ballon).

Dans la deuxième ouverture s'applique, toujours par un rodage extérieur, un réfrigérant vertical dont la partie utile a 60 cm. de long, et dans la partie intérieure duquel on a

repoussé un certain nombre de pointes de verre. L'espace compris entre les pointes est, pour augmenter autant que possible l'efficacité du réfrigérant, garni de perles de verre. Le gaz bromhydrique qui s'échappe du réfrigérant est conduit dans l'eau, d'où il peut être facilement récupéré sous forme de bromure de potassium.

On place dans le ballon 200 g. de xylène — c'est la quantité maxima compatible avec un bon rendement, dans l'appareil ci-dessus —, que l'on chauffe au bain de paraffine, à 70° environ ; on place alors de part et d'autre du col du ballon deux fortes ampoules électriques et on fait arriver le brome à la vitesse maxima compatible avec une bonne réfrigération, rendue d'ailleurs difficile par le fort dégagement de gaz bromhydrique.

La température s'élève progressivement d'elle-même, jusqu'à 120°. Quand on a introduit 600 g. de brome, la réaction se ralentit fortement ; on diminue l'arrivée du brome, tout en élevant d'une façon progressive la température, de façon qu'elle atteigne à la fin de l'addition des 1.300 g. de brome, 165° ou 175° suivant les cas. Lorsqu'il ne se produit plus de dégagement d'acide bromhydrique, on vide aussitôt, sous la hotte, le contenu du ballon dans une capsule de porcelaine ; la cristallisation du bromure se produit, que l'on trouble par agitation. La masse grisâtre, une fois refroidie, est d'abord baignée avec de l'éther et essorée rapidement, ce qui donne déjà des cristaux à peine jaunâtres. La purification est ensuite obtenue, par plusieurs cristallisations dans l'alcool, pour les dérivés o. et m., ou dans le chloroforme, pour le dérivé para ; 200 g. de xylène fournissent environ 650 g. de bromures très purs, dont nous rappelons les points de fusion :

o. xylène tétrabromé ; point de fusion.	116°
m.	107°
p.	169°

Préparation des aldéhydes phtaliques.

1^o *Aldéhyde téréphtalique*. — Nous n'avons apporté aucune modification à la méthode indiquée d'abord par Hœnig ⁽¹⁾, puis par Thiele et Günther ⁽²⁾ et qui consiste à traiter à chaud le p.xylène tétrabromé par l'acide sulfurique à 66° Baumé. Nous avons opéré sur 300 g. de dérivé tétrabromé que nous avons mélangés à 900 g. de SO⁴H² dans un ballon de 5 litres ; une aussi grande capacité est nécessaire car il se forme pendant la réaction une mousse abondante. Après 2 heures le tout est versé sur 3 kg. de glace. L'aldéhyde se précipite ; on l'essore.

Nous avons négligé le plus souvent l'entraînement à la vapeur d'eau comme moyen de purification, et nous nous sommes contentés de purifier l'aldéhyde par cristallisations dans l'eau. Enfin, on se trouvera bien d'appliquer la modification apportée par Weissberger et Bach ⁽³⁾ et qui est indiquée au début de ce travail.

2^o *Aldéhyde isophtalique*. — La méthode de préparation indiquée par Thiele et Günther ⁽⁴⁾ nous a semblé excellente et simple, aussi n'y avons-nous apporté aucune modification.

3^o *Aldéhyde orthophtalique*. — Le procédé de préparation est exactement le même que celui de l'aldéhyde isophtalique. En ce qui concerne l'extraction de l'aldéhyde, Thiele et Günther ⁽⁵⁾ préconisent un entraînement de celle-ci à la vapeur d'eau, suivi d'une extraction à l'acétate d'éthyle, faite sur les eaux d'entraînement. Cette méthode est très pénible et ne nous a jamais donné de bons résultats : l'entraînement de 100 g. d'aldéhyde conduit dans ces conditions, à environ 12 litres de solution aqueuse, de laquelle

⁽¹⁾ M. HENIG, *Monatsh.*, 9 (1888), 1153.

⁽²⁾ J. THIELE et O. GÜNTHER, *Ann. Chem.*, 347 (1906), 110.

⁽³⁾ WEISSBERGER et BACH, *Ber. d. chem. Gesells.*, 65 (1932), 26.

⁽⁴⁾ et ⁽⁵⁾ J. THIELE et O. GÜNTHER, *Ann. Chem.*, 347 (1906), 110.

l'extraction de l'aldéhyde est longue et pénible, à moins de réaliser sur une grande échelle un appareil d'extraction continue.

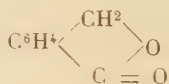
Nous avons préféré opérer de la façon suivante : La réaction terminée, et après avoir saturé à chaud la solution restant après distillation de l'alcool, avec du phosphate trisodique, on extrait directement à l'acétate d'éthyle le contenu du ballon, ce qui représente environ 2 litres de liqueur à extraire ; on fait six extractions successives, en employant chaque fois 150 cm³ d'acétate d'éthyle.

Après séchage sur SO⁴Na² on élimine la presque totalité de l'acétate d'éthyle par distillation ; on place la liqueur chaude et sirupeuse restante dans un ballon tubulé à large tubulure, et on distille dans le vide. L'aldéhyde bout, sous 14 mm. à 130°, et cristallise immédiatement dans le ballon où on la recueille. On peut la conserver un certains temps, à l'état cristallisé, dans des flacons bouchés, mais nous avons préféré pour la suite de nos opérations, la conserver dans le benzène, où elle est très soluble. Connaissant la concentration de la solution benzénique, il est facile de prélever, pour une réaction, un poids déterminé d'aldéhyde.

Mentionnons enfin, après plusieurs auteurs, qu'il faut éviter, dans la préparation ou les manipulations de cette aldéhyde, que les mains viennent en contact avec elle et surtout avec sa solution aqueuse, car elle teint très rapidement la peau en vert noirâtre.

Phtalide.

L'action de SO⁴H² concentré sur l'oxylène tétrabromé conduit, ainsi que nous l'avons dit, non pas à l'aldéhyde o.phtalique, mais à la phtalide :



Voici quelques renseignements sur cette opération, qui peut constituer un mode de préparation :

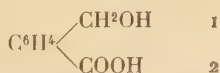
On mélange, dans un ballon de 500 cm³, 20 g. d'o.-xylène tétrabromé et 60 g. de SO⁴H² concentré, et on chauffe doucement le mélange au bain de paraffine, à 120°, en agitant fréquemment. Il se dégage SO², HBr, Br, et très rapidement tout se dissout.

On laisse alors refroidir, on étend d'eau, neutralise avec précaution par KOH, et extrait à l'acétate d'éthyle. L'évaporation de celui-ci fournit 4 g. de cristaux blancs jaunâtres fondant à 74°. Ceux-ci, mis en présence de réactif de Schiff, ne donnent pas de coloration.

Le point de fusion et une analyse identifient le corps avec la phtalide, déjà obtenue par plusieurs auteurs.

Analyse : Subst. : 0,2927; CO², 0,7608; H²O, 0,1207; C o/o expérim. 70,94; H o/o, 4,58; th. pour C⁸H⁶O² : C o/o 71,64; H o/o 4,48.

Autre identification : par ébullition avec une solution de soude étendue, et neutralisation à l'acide acétique, le corps primitif s'est transformé en cristaux fondant à 124°, qu'on identifie avec l'acide alcool :



Ces cristaux fondus et refroidis, cristallisent, et fondent à nouveau à 74°, indiquant leur nouvelle transformation, déjà connue, en phtalide.

Di-semi-carbazones des aldéhydes phtaliques.

Aldéhyde orthophtalique. — La disemicarbazone, préparée suivant le mode classique, se présente sous forme de cristaux blancs, peu solubles dans l'eau et l'alcool méthylique : F. = 240°.

Aldéhyde isophtalique. — La disemicarbazone, cristaux blancs, très peu solubles dans l'alcool méthylique, fond à 296°.

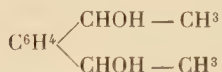
Aldéhyde téréphtalique. — La disemicarbazone est insoluble dans l'alcool méthylique et dans l'eau. C'est une poudre jaune infusible même à 410°, température à laquelle elle se transforme instantanément en une matière brunâtre.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES GLYCOLS $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CHOH} - \text{R} \\ \text{CHOH} - \text{R} \end{cases}$ ET DE CERTAINS CORPS DÉRIVÉS

Préparation des bis-(hydroxy-alcoyl)-benzènes et des bis-(hydroxy-aryl)-benzènes

A. — *Bis-(hydroxy-éthyl)-benzènes*



Mode opératoire. — Dans un ballon de 5 litres à col court et large, dans le bouchon duquel passent la tige d'un agitateur mécanique, et une double allonge, destinée à recevoir un réfrigérant et une ampoule à robinet de 1 litre de capacité, on place 100 g. de magnésium en copeaux, que l'on baigne d'éther anhydre ; on fait ensuite dans le ballon le dérivé magnésien du bromure de méthyle. La manière qui nous a semblé commode est la suivante : on prépare une solution de 500 g. de bromure de méthyle dans 600 g. d'éther anhydre, en dirigeant dans cet éther, que l'on refroidit par la glace, le courant rapide de bromure de méthyle gazeux issu de la bombe en acier, tel qu'on en trouve maintenant couramment dans le commerce. L'absorption demande 20 minutes pour 500 g. de bromure. La solution étherée est ensuite versée peu à peu sur le magnésium par l'ampoule à robinet. Par une agitation constante et un

refroidissement énergique du ballon, la durée de dissolution du magnésium est de 1 heure environ.

La réaction terminée, on introduit alors peu à peu, par l'ampoule à robinet, 100 g. d'aldéhyde phtalique en solution dans l'éther anhydre, ce qui représente un gros défaut d'aldéhyde par rapport à la quantité de bromure de méthyle employé.

La dissolution de 100 g. d'aldéhyde o.phtalique peut se faire dans 1 litre d'éther anhydre.

Pour dissoudre la même quantité d'aldéhyde isophtalique, il est déjà nécessaire d'employer plus de 2 litres d'éther anhydre.

La solubilité de l'aldéhyde téréphtalique, dans l'éther, déterminée par nous, est de 20 g. par litre à la température ordinaire; il serait donc nécessaire, pour 100 g., d'employer 5 litres de solvant, ce qui est trop. On pourrait songer à introduire l'aldéhyde directement sous forme solide, mais le rendement de l'opération s'en trouve diminué. On emploiera avec avantage le procédé suivant : l'aldéhyde téréphtalique est réduite, au mortier, en cristaux très petits, et mise ensuite, partie en dissolution, partie en suspension, dans 2 litres d'éther anhydre; on verse peu à peu ce mélange par l'ampoule à robinet. On peut aussi additionner l'éther de benzine anhydre, ce qui réduit la quantité de solvant nécessaire, et ne gêne pas la réaction.

Dans tous les cas, le dérivé magnésien est, pendant l'introduction de l'aldéhyde, brassé énergiquement au moyen de l'agitation mécanique; l'introduction de 100 g. d'aldéhyde demande environ 1 h. 1/2. Il est bon, pendant la réaction, de refroidir extérieurement le ballon par un courant d'eau.

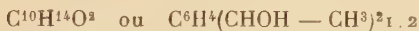
La réaction terminée, on laisse reposer jusqu'au lendemain et on traite ensuite la solution éthérée à la manière habituelle, par l'eau d'abord, par l'acide chlorhydrique dilué ensuite, le ballon étant tout entier plongé dans une terrine de glace pilée. Après la dissolution de la magnésie,

on décante la couche étherée, et extrait la couche aqueuse deux ou trois fois à l'éther. L'ensemble de la solution étherée est lavé à l'eau, et mis à sécher sur du CO^3Na^2 . On distille alors la majeure partie de l'éther, et le liquide restant, qui se présente sous la forme d'une huile jaunâtre, est abandonné dans un cristalliseur.

La cristallisation du glycol se produit spontanément au bout d'un temps variable; on peut la déterminer plus rapidement par addition de germes provenant d'une opération précédente.

La purification des cristaux obtenus est faite par des cristallisations répétées, suivant les cas, dans l'éther, la benzine ou le chloroforme.

Bis-(hydroxy₁-éthyl)-1.2.benzène



Le glycol, bien que peu soluble dans l'éther et très peu dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, cristallise mal de ces solvants; il est préférable d'opérer par dissolution à chaud dans la benzine, et de faire cristalliser le glycol par refroidissement, en frottant avec un agitateur les parois du cristalliseur. On obtient ainsi des cristaux blancs fondant à 105° .

Analyse. — Subst. : 0 g. 3150 ; CO^2 : 0,8345 ; H^2O : 0,2430 ; C o/o expérim. : 72,25 ; H o/o : 8,57 ; th. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^2$: C o/o : 72,24 ; H o/o : 8,49

Bis-(hydroxy₁-éthyl)-1.3.benzène



Ce glycol peut être purifié par cristallisation dans l'éther ou le chloroforme; on obtient des cristaux fondant à 98° .

Cryoscopie. — Subst. : 0,5069 ; acide acétique : 30,49.
 $\Delta t = 0^{\circ}40$. M expérim. : 162 ; th. pour $C^{10}H^{14}O^2$: 166.

Analyse. — Subst. : 0,2454 ; CO^2 : 0,6522 ; H^2O : 0,1909 ;
 C o/o expérim. : 72,49 ; H o/o : 8,64 ; th. pour $C^{10}H^{14}O^2$: C o/o :
 72,24 ; H o/o : 8,49.

Bis-(hydroxy₁-éthyl)-1.4-benzène



Ce glycol est purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther et donne des cristaux fondant à 80° - 81° .

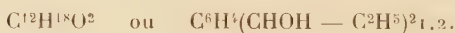
Analyse. — Subst. : 0,2443 ; CO^2 : 0,6464 ; H^2O , 0,1882 ; C o/o expérim. : 72,17 ; H o/o : 8,56 ; th. pour $C^{10}H^{14}O^2$: C o/o : 72,24 ; H o/o : 8,49.

B. — *Bis-(hydroxy-propyl)-benzènes.*

Nous les avons préparés par action des aldéhydes phthali-ques sur le dérivé magnésien du bromure d'éthyle. La pré-paration est la même que celle que nous avons décrite plus haut pour les bis-(hydroxy-éthyl)-benzènes, et les mêmes remarques s'appliquent.

La cristallisation de ces glycols a été en général plus lente et plus difficile que pour les glycols précédents.

Bis-(hydroxy₁-propyl)-1.2-benzène



Après avoir distillé la majeure partie de la solution éthérée provenant de la destruction du magnésien, on place la solution dans un cristalliseur, et on évapore rapidement le reste de l'éther dans un courant d'air. Par frottement d'un agitateur contre les parois du cristalliseur, on arrive à pro-

voquer l'apparition de germes qui se développent lentement. Les cristaux obtenus sont, après essorage, purifiés par cristallisation dans la benzine : ils fondent à 79° .

Analyse. — Subst. : 0,2899 ; CO_2 : 0,7885 ; H_2O : 0,2443 ; C o/o expérim. : 74,18 ; H o/o : 9,36 ; th. pour $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{O}^2$: C o/o : 74,16 ; H o/o : 9,35.

Bis-(hydroxy₁-propyl)-1.3-benzène



C'est le glycol que nous avons préparé le premier et c'est aussi celui qui cristallise le moins facilement. Une première préparation nous avait donné seulement une huile jaunâtre refusant de cristalliser et que nous avions essayé, sans succès, de distiller. Ce n'est qu'après plusieurs tentatives que nous avons réussi à faire cristalliser le glycol, en soumettant à une évaporation rapide la solution étherée, en même temps qu'on frotte avec un agitateur les parois du cristalliseur.

Les cristaux sont solubles dans l'éther, l'alcool, la benzine, l'acide acétique, le chloroforme et peu solubles dans l'éther de pétrole ; on les purifie de la manière suivante : on les dissout dans le minimum d'éther, ajoute de l'éther de pétrole, évapore rapidement la solution en introduisant quelques germes et en agitant constamment. On essore rapidement, lave les cristaux à l'éther de pétrole et sèche dans le vide. On obtient ainsi des cristaux fondant à 67° .

Cryoscopie. — Subst. : 0,5180 ; acide acétique : 30,35 ; $\Delta t = 0^{\circ}34$, M expérim. 196 ; th. pour $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{O}^2$ 194 .

Analyse. — Subst. 0,2446 ; CO_2 , 0,6639 ; H_2O , 0,2076 ; C o/o expérim. : 74,04 ; H o/o : 9,43 ; th. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^2$: C o/o : 74,16 ; H o/o : 9,35.

Bis-(hydroxy₁-propyl)_{1.4}.benzène :

La cristallisation de ce glycol est facile, et sa purification est obtenue par plusieurs cristallisations dans l'éther; on obtient des cristaux sous forme de longues aiguilles fondant à 118°.

Analyse. — Subst. 0,2679; CO₂, 0,7262; H₂O, 0,2266; C o/o expérim. : 73,94; H o/o : 9,39; th. pour C¹²H¹⁸O²; C o/o : 74,16; H o/o : 9,35.

C. — Bis-(hydroxy-benzyl)-benzènes.

Nous les avons préparés par action des aldéhydes phtaliques sur le dérivé magnésien du bromure de phényle. Ce magnésien est fait dans les mêmes conditions que précédemment, mais en opérant beaucoup plus lentement en présence d'un léger excès de magnésium. Dans ces conditions, nous n'avons jamais été gênés par la formation de diphenyle. Les aldéhydes phtaliques réagissent très bien sur le magnésien du bromure de phényle ainsi préparé, et avec un aussi bon rendement que dans les cas précédents.

Bis-(hydroxy-benzyl)_{1.2}.benzène :

La solution étherée provenant de la destruction du magnésien présente une belle fluorescence bleu verdâtre. Après évaporation de l'éther, on obtient un sirop très épais, fluorescent, mais où la fluorescence s'atténue peu à peu, et qui ne cristallise pas. Dans ces conditions, pour préparer le glycol à l'état de pureté, nous en avons fait la diacétine.

Diacétine du bis-(hydroxy-benzyl)_{1.2}.benzène. — On traite 10 g. du sirop précédent par 100 cm³ d'anhydride acé-

tique, que l'on porte à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, pendant 2 heures.

On étend d'eau la liqueur, extrait à l'éther, lave la solution éthérée à l'eau et sèche sur SO^4Na^2 . Au bout de quelques heures, une cristallisation abondante se produit sur les parois du flacon, on prélève quelques cristaux, redissolvant le reste dans une plus grande quantité d'éther.

L'évaporation de la solution fournit des cristaux blancs, peu solubles dans l'éther, peu solubles également dans l'acide acétique à froid, mais solubles à chaud. La solution dans l'acide acétique, saturée à chaud, cristallise mal par refroidissement.

La meilleure purification est obtenue de la façon suivante : on dissout les cristaux dans le minimum de benzène, ajoute une assez grande quantité d'éther, quelques germes cristallins, et agite ; dans ces conditions la cristallisation se produit normalement.

Plusieurs opérations successives élèvent le point de fusion des cristaux jusqu'à $106^{\circ}5$. On est en présence de la diacétine de l'o. bis-(hydroxy-benzyl)-benzène.

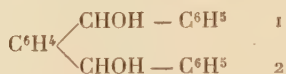


ainsi que l'indique l'analyse suivante :

Analyse. — Subst. : 0,2608 ; CO^2 : 0,7340 ; H^2O : 0,1399 ; C o/o expérim. 76,76 ; H o/o : 5,95 ; th. pour $\text{C}^{24}\text{H}^{22}\text{O}^4$; C o/o : 76,97 ; H o/o : 5,93.

Saponification de la diacétine précédente. — On dissout 3 g. du produit précédent dans 50 cm³ d'alcool additionnés de la quantité théorique de potasse et on chauffe à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, pendant 2 heures. La solution, étendue d'eau, est extraite à l'éther, la solution éthérée soigneusement lavée, et séchée sur CO^3K^2 . Par évaporation de l'éther on obtient une matière incolore, ayant l'aspect d'un verre. Des amorces de cristallisation,

progressant très lentement, y apparaissent au bout d'une dizaine de jours. On prélève quelques germes cristallins, dissout le reste dans le minimum de benzène, ajoute de l'éther de pétrole et des germes cristallins. Par agitation, la cristallisation se produit, et les cristaux, purifiés plusieurs fois par le même procédé, fondent à 90°. Ils sont constitués par du bis-(hydroxy-benzyl)1.2.benzène :



ainsi que l'indique l'analyse suivante :

Analyse. — Subst. : 0,1984; CO² : 0,5998; H²O : 0,1130; C o/o expérim. : 82,45; H o/o : 6,32; th. pour C²⁰H¹⁸O²; C o/o : 82,72; H o/o : 6,26.

On ensemence alors de quelques germes cristallins le glycol brut, et on porte à l'étuve à 45°, pour en diminuer la viscosité, pendant plusieurs jours, en remuant fréquemment la masse. La cristallisation progresse lentement. On essore ensuite sur assiette poreuse, purifie comme précédemment indiqué et obtient à nouveau le glycol fondant à 90°.

Bis-(hydroxy-benzyl)1.3.benzène :



L'évaporation de la solution éthérée abandonne un produit cristallisé, que l'on essore, et purifie par cristallisations dans la benzine. On obtient alors des cristaux se présentant sous la forme de fines aiguilles, fondant très bien à 157°. On peut aussi le purifier dans le chloroforme, qui le dissout à chaud, et peu à froid.

Analyse. — Subst. : 0,3282; CO² : 0,9975; H²O : 0,1893; C o/o expérim. : 82,87; H o/o : 6,41; th. pour C²⁰H¹⁸O²; C o/o : 82,82; H o/o : 6,26.

Bis-(hydroxy-benzyl)1.4.benzène :

Ce glycol est très peu soluble dans l'éther, beaucoup plus soluble dans l'alcool méthylique, peu soluble dans la benzine même à chaud, soluble à chaud dans le chloroforme. Plusieurs cristallisations dans le chloroforme conduisent à des cristaux fondant bien à 172°.

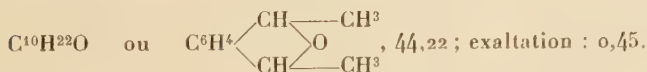
Analyse. — Subst. : 0,3554 ; CO² : 1,0655 ; H²O : 0,2016 : C o/o expérim. : 81,76 ; H o/o : 6,30 ; th. pour C²⁰H¹⁸O² : C o/o : 82,72 ; H o/o : 6,26.

DÉSHYDRATATION DES O.GLYCOLS. PASSAGE AUX DIALCOYL- ET DIARYL-PHTALANES. — Cette déshydratation, ainsi que nous l'avons indiqué, se produit par simple distillation dans le vide du glycol, ou mieux par ébullition du glycol avec l'acide sulfurique étendu. Elle conduit, dans les deux cas, au même résultat, et nous décrirons seulement le deuxième mode de déshydratation :

Bis-(hydroxy-éthyl) 1.2 benzène : On chauffe, pendant 6 heures au réfrigérant ascendant, 20 g. d'o.glycol avec 50 cm³ d'eau additionnés de 5 g. de SO⁴H². On décante la couche huileuse, lave à l'eau, sèche sur CaCl², distille sous pression réduite. On obtient ainsi un liquide mobile, bouillant à 75° sous 10 mm., à odeur caractéristique, dont voici les constantes :

$$d_4^{20} = 0,9964, \quad n_D^{20} = 1,5134.$$

Réfraction moléculaire expérim. : 44,67 ; th. pour le *diméthyl-phtalane* :



Cryoscopie. — Subst. : 0,4964, acide acétique : 31,27, Δt = 0°41. M. expérim. : 151 ; th. pour C¹⁰H¹²O : 148.

Analyse. — Subst. : 0,3706 ; CO_2 , 1,1030 ; H_2O , 0,2695 : C o/o expérim. : 81,16 ; H o/o : 8,08 ; th. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}$: C o/o : 81,08 ; H o/o : 8,10.

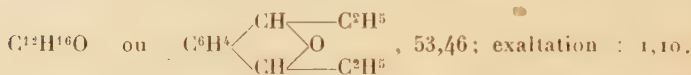
Le diméthylphthalane ne se conserve pas sans altération ; au bout de quelques mois, il apparaît sur les parois du tube à essais dans lequel on le conserve, des cristaux blancs, dont la quantité augmente lentement. Ceux-ci, peu solubles dans l'éther, fondent à 132°-134°. Abandonnés à l'air, ils se transforment en un solide rouge-sang.

Nous n'avons pu jusqu'à présent en réunir une quantité suffisante pour en faire l'étude ; ils peuvent être constitués par un polymère du diméthylphthalane.

Bis-(hydroxy-propyl) 1.2 benzène : La déshydratation s'obtient dans les mêmes conditions que précédemment, et conduit à un liquide mobile, d'odeur forte, bouillant à 100° sous 11 mm. :

$$d_4^{22} = 0,9679, \quad n_D^{22} = 1,5120$$

R. M. expérim. : 54,56 ; th. pour le *diéthylphthalane* :



Cryoscopie. — Subst. 0,5046. Acide acétique : 29,3 ; $\Delta t = 0,038$. M. expérim. : 176,7 ; th. pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}$: 176.

Analyse. — Subst. 0,1890 ; CO_2 , 0,5724 ; H_2O , 0,1559 : C o/o expérim. : 82,59 ; H o/o : 9,16 ; th. pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}$: C o/o : 81,82 ; H o/o : 9,09.

Le diéthylphthalane paraît se conserver très bien.

Bis-(hydroxy-benzyl) 1.2 benzène : La déshydratation de ce glycol fournit le *diphénylphthalane* :



Elle peut être produite, d'une part, par les méthodes expo-

sées précédemment, et d'autre part, en faisant agir le tribromure de phosphore sur le glycol à froid. Nous décrirons seulement cette dernière préparation :

8 g. de glycol en solution dans le chloroforme sont traités à 0° par 6 g. de PBr^3 , ajoutés peu à peu à la solution. On lave à l'eau, et sèche la solution chloroformique sur CaCl^2 ; son évaporation conduit à 5 g. de cristaux, peu solubles dans l'alcool à froid, solubles à chaud, et qui fondent à 93° après plusieurs cristallisations. Le point de fusion est pris au bloc Maquenne, car dès 80° les cristaux jaunissent et fondent, phénomène qui sera étudié plus loin. Ces cristaux ne renferment pas trace de brome :

Analyse. — Subst. 0,2694; CO^2 , 0,8617; H^2O , 0,1454 : C o/o expér. : 87,23; H o/o : 5,99.

On doit penser que PBr^3 , au lieu de conduire à la dibromhydrine qu'on aurait pu attendre, a provoqué la déshydratation du glycol avec formation de l'éther-oxyde interne :



dont la composition centésimale s'exprime par les nombres :

C o/o : 88,23; H o/o : 5,93.

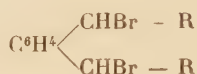
Comme vérification, on fait l'éther-oxyde par déshydratation du glycol par SO^4H^2 étendu, et on retrouve bien les mêmes cristaux fondant à 93° et jaunissant dès 80°.

Au sujet de la transformation de ces cristaux par la chaleur, nous avons observé les phénomènes suivants : Portés à l'étuve à 90° pendant plusieurs heures, les cristaux d'éther-oxyde fondent en se transformant en un liquide jaune. Ce liquide cristallise par refroidissement, et les cristaux obtenus, qui sont jaunes, fondent à 76° après plusieurs cristallisations dans l'acide acétique ou l'alcool. Leurs solutions présentent une belle fluorescence bleu verdâtre, qui s'atténue peu à peu, et la solution laisse alors déposer à nouveau des

cristaux blancs fondant à 93° ; on peut recommencer indéfiniment le même cycle de transformations. Il serait prématuré de tirer des conclusions de l'étude de ce phénomène, encore en cours; on peut penser que la transformation se fait avec passage d'un noyau benzénique à un noyau quinonique, ce qui expliquerait la coloration.

..

DIBROMHYDRINES DES GLYCOLS :



La méthode de préparation employée par nous est la suivante : on traite les glycols, en solution chloroformique refroidie par la glace, par un léger excès de tribromure de phosphore, la quantité théorique étant de 2 molécules de PBr^3 pour 3 molécules de glycol. On ajoute PBr^3 peu à peu, en agitant constamment. La réaction terminée, on lave à l'eau la solution, décante, et sèche la solution chloroformique sur CaCl^2 . La solution, évaporée dans un cristalliseur, abandonne la dibromhydrine attendue, avec un rendement d'environ 80 o/o.

Dibromhydrine du bis-(hydroxy-éthyl) 1.2. benzène :



50 g. d'o. glycol traités par 60 g. de PBr^3 , conduisent après évaporation de la solution chloroformique, à 80 g. d'un produit cristallisé, purifié par cristallisation dans le chloroforme et qui fond bien à 91° .

Dosage de brome. — Subst. : 0,2171; AgBr : 0,2770; Br o/o expér. : 54,31; th. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Br}^2$: Br o/o : 54,79.

Par évaporation lente d'une solution dans le chloroforme, on peut obtenir des cristaux assez gros, bien distincts et on remarque deux sortes de cristaux dont les arêtes semblent également inclinées, mais en sens inverse, et qui présentent des facettes hémiedriques inversement disposées.

Deux cristaux différents semblent être images l'un de l'autre dans un miroir. Triés à la pince en deux groupes distincts, ces cristaux présentent en solution chloroformique des pouvoirs rotatoires de sens inverse, mais très faibles.

Nous n'avons pu, jusqu'à présent, préparer ces inverses optiques à l'état de pureté, et nous ne pouvons donner comme définitives les mesures de pouvoir rotatoire que nous avons faites ; la séparation par cristallisation, facile sur des solutions impures, devient de plus en plus difficile à mesure que les cristallisations augmentent la pureté des cristaux ; aussi avons-nous provisoirement abandonné l'étude de ce phénomène, nous proposant de la reprendre bientôt.

Dibromhydrine du bis-(hydroxy-propyl)-1.2-benzène



Après réaction et traitement habituel de la solution chloroformique, celle-ci abandonne par évaporation de beaux cristaux trichiniques, peu solubles dans l'alcool froid. Deux cristallisations dans l'alcool donnent des cristaux fondant à 46°. Vu le bas point de fusion de ce bromure, on provoque une bonne cristallisation en dissolvant la dibromhydrine dans l'alcool ordinaire à la température de 50° et en amorçant la cristallisation dans la solution sursaturée froide.

Dosage de brome. — Subst. : 0,2449 ; AgBr : 0,2870 ; Br o/o expérim. : 49,87 ; th. pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{Br}^2$: Br o/o : 50,00.

Dibromhydrine du bis-(hydroxy-éthyl)-1.3-benzène

Après évaporation du chloroforme à la température ordinaire, il reste un sirop que nous n'avons pu faire cristalliser. Nous avons alors essayé de le purifier par distillation. Distillé sous 5 mm., le corps se décompose avec perte d'HBr ; nous verrons plus loin en détail cette décomposition. La distillation sous un vide de 1 mm. 7 fournit un produit bouillant à 131° dont voici les constantes :

$$d_4^{20} = 1,567, \quad n_D^{20} = 1,5914.$$

Un dosage de brome effectué sur le distillat donne Br o/o expérim. ; 52,66, contre Br o/o th. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Br}^2$: 54.79.

L'analyse donne donc un défaut de brome assez important, qui montre que, même sous la pression de 1 mm. 7, un départ appréciable d'HBr s'est produit à la distillation.

La distillation du même corps, faite sous un vide d'environ 1/10^e de millimètre, produit par une petite pompe rotative à huile, nous a permis d'abaisser le point d'ébullition de la dibromhydrine à 115°, mais ne nous a cependant pas permis d'éviter une décomposition partielle, ainsi que nous l'ont montré les dosages de brome faits sur le distillat. On ne doit donc considérer les constantes données plus haut que comme approchées.

Dibromhydrine du bis-(hydroxy-propyl)-1.3-benzène

Ce corps se présente aussi comme un sirop incristallisable. La distillation, conduite comme dans le cas précé-

dent, provoque une décomposition partielle, avec départ d'HBr. Dans ces conditions nous avons renoncé à purifier cette dibromhydrine.

Dibromhydrine du bis-(hydroxy-éthyl)-1.4-benzène



Les cristaux obtenus par évaporation du chloroforme sont identiques à ceux préparés par Ingle ⁽¹⁾ et fondent à 112°.

Dibromhydrine du bis-(hydroxy-propyl)-1.4-benzène



Après le traitement habituel et l'évaporation du chloroforme, il reste des cristaux que l'on purifie par cristallisation dans le benzène. Ces cristaux fondent à 70°.

Dosage du brome. — Subst. : 0,2027 ; AgBr : 0,2080 ; Br o/o expérim. : 49,53 ; th. pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{Br}^2$: Br o/o ; 50,00.

Dibromhydrines des bis-(hydroxy-benzyl)-benzènes

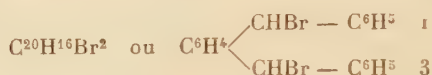
Ces corps ne nous intéressaient pas directement pour la suite de ce travail ; nous en avons néanmoins tenté la préparation pour compléter l'étude des glycols correspondants.

Action de PBr^3 sur l'orthoglycol. — Cette action a été décrite plus haut ; nous avons vu qu'elle ne nous a pas conduit à la dibromhydrine attendue, mais à un éther-oxyde interne, produit de déshydratation du glycol.

(1) H. INGLE, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 27 (1894), 2528.

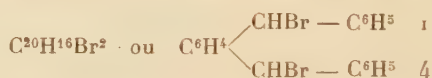
Action de HBr. — L'action de HBr gazeux sur le glycol en solution acétique et à froid, ne nous a pas non plus donné la dibromhydrine attendue.

Dibromhydrine du bis-(hydroxy-benzyl)-1.3-benzène



Elle s'est présentée sous forme d'un sirop visqueux qui a refusé de cristalliser. Nous n'avons donc pu l'isoler et prendre ses constantes.

Dibromhydrine du bis-(hydroxy-benzyl)-1.4-benzène



L'évaporation de la solution chloroformique abandonne des cristaux fondant à 114°-115°.

Ce produit est identique à celui préparé par Thiele et Balhorn (1) par action du brome à chaud sur le dibenzyl-1.4-benzène en solution chloroformique.

..

ETUDE DES DIBROMHYDRINES DES BIS-(HYDROXY-ÉTHYL)-
ET BIS-(HYDROXY-PROPYL)-BENZÈNES. ACTION DE LA CHALEUR

Cette étude a été faite du point de vue théorique dans la première partie de ce travail. Nous en donnerons ici des exemples, parmi ceux que nous avons observés :

(1) J. THIELE et H. BALHORN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **37** (1904), 1463.

*Exemple : Distillation dans le vide de la dibromhydrine
du bis-(hydroxy-éthyl)-1.3-benzène*

100 g. de dibromhydrine, introduits dans un ballon à tubulure latérale, sont distillés sous un vide de 5 mm. L'ébullition se produit avec dégagement gazeux et le liquide distille entre 91° et 93°.

Le thermomètre ne monte pas au delà ; on recueille 42 g. de distillat, et il reste dans le ballon une masse visqueuse et noirâtre, qui se décompose sans distiller.

Le liquide résultant de la première distillation est distillé à nouveau sous 3 mm. Avec un nouveau départ d'HBr, on recueille deux fractions :

Fraction 1. — 5 cm³ de liquide qui passent à 52° sous 3 mm. ;

Fraction 2. — 20 cm³ de liquide qui passent à 89°-90° sous 3 mm.

Rien ne passe au delà, et il reste encore dans le ballon un résidu abondant indistillable.

Etude des deux fractions : Fraction 1. — C'est un liquide mobile, à odeur de carbure, et qui ne cristallise pas par refroidissement au chlorure de méthyle. Ce corps est le m.divinylbenzène :



qui sera étudié en détail au chapitre des carbures diéthyléniques.

Fraction 2. — Elle renferme encore du brome. On la distille à nouveau sous 3 mm. On recueille :

1° 6 cm³ de liquide bouillant à 84°-86° ;

2° 12 cm³ de liquide bouillant à 86°-87°.

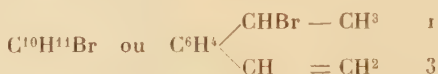
La première de ces deux fractions, redistillée sous 3 mm., donne une tête peu importante passant à 52°, et la majeure partie passe à 86°-87° et est jointe à la 2° fraction.

Une nouvelle distillation fournit, en dehors d'une tête peu abondante, un liquide bouillant bien à 86°5 sous 3 mm., dont voici les constantes :

$$d_4^{20} = 1,319, \quad n_D^{20} = 1,5905.$$

Cryoscopie. — Subst. : 0,6520 ; acide acétique : 25,86 ; $\Delta t = 0^{\circ}46$; M expérimental 213.

La monobromhydrique éthylénique :



résultant du départ d'une molécule de HBr, sur la dibromhydrique a un poids moléculaire théorique de 211.

La réfraction moléculaire, calculée alors d'après les données précédentes, fournit le nombre 54,02 alors que la théorie veut 52,32 pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Br}$ avec 4 doubles liaisons. L'exaltation est donc de 1,70, ce qui est normal pour un corps de cette constitution.

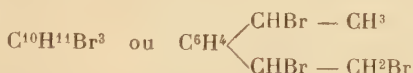
Dosage de brome. — Subst. : 0,2872 ; AgBr : 0,2539 ; Br o/o expérim. : 37,60 ; th. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Br}$: Br o/o : 37,91.

On est donc bien en présence de la bromhydrique de l'alcool éthylénique : hydroxy-éthyl-1-vinyl-3-benzène.

Ce corps ne se conserve pas ; au bout de 24 heures le liquide s'est déjà considérablement épaissi et ne tarde pas à former une gelée transparente peu soluble dans les solvants organiques ; cette gelée jaunit peu à peu et forme finalement une matière vitreuse, dure et insoluble. C'est là un exemple de polymérisation des corps de ce genre ; nous en rencontrons d'autres au cours de ce travail. Quelques cristaux d'hydroquinone dissous dans le produit fraîchement préparé ne font que retarder un peu la polymérisation.

Absorption du brome par la monobromhydrique éthylénique. — Ce produit, dissous dans le chloroforme, absorbe violemment le brome à froid, dans la proportion de deux ato-

mes de brome pour une molécule de monobromhydrine. Le tribromure obtenu :



cristallise difficilement par évaporation du chloroforme. Après essorage sur assiette poreuse, on a des cristaux fondant à 39° et se conservant bien.

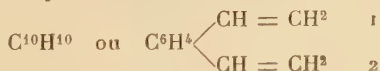
Dosage de brome. — Subst. : 0,1635, AgBr ; 0,2499 ; Br o/o expérim. : 65,01 ; th. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Br}^3$: Br o/o : 64,69.

Action de la quinoléine sur la monobromhydrine éthylénique. — Cette action, qui conduit au m. divinyl-benzène, sera étudiée plus loin.

Autre exemple : Décomposition, par distillation, de la dibromhydrine du bis-(hydroxy-éthyl)-1.2-benzène.

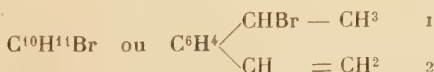
Cette distillation, effectuée dans les conditions de l'exemple précédent, conduit à des résultats analogues : nous avons obtenu :

1° L'orthodivinylbenzène :



qui sera étudié plus loin.

2° La monobromhydrine éthylénique :



liquide bouillant à 87°5, sous 3 mm., et à 115° sous 10 mm.

$$d_4^{21} = 1,312, \quad n_D^{21} = 1,5872.$$

Réfraction moléculaire expérimentale : 54,05.

Th. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Br}$ avec 4 doubles liaisons : 52,32.

L'exaltation s'élève à : 1,73.

Dosage de brome. — Subst. : 0,2900 ; AgBr : 0,2562 ; Br o/o expérim. : 37,58 ; th. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Br}$: Br o/o : 37,91.

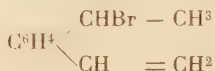
CHAPITRE III

LES CARBURES DIÉTHYLÉNIQUES : DIVINYLBENZÈNES ET DIPROPÉNYLBENZÈNES

Action de la quinoléine sur les dibromhydrines :



et sur certaines monobromhydrines éthyléniques :



*Obtention des carbures diéthyléniques :
divinylbenzènes et dipropénylbenzènes*



On utilise pour la préparation de ces carbures, l'action de la quinoléine sur les dibromhydrines des glycols.

Mode opératoire. — Il est le même, à peu de chose près, pour les six carbures di-éthyléniques que nous avons préparés. Seul varie, des divinylbenzènes aux dipropénylbenzènes, le mode d'extraction, comme nous le verrons plus loin.

On utilise un appareil distillatoire constitué par deux ballons de 250 cm³; le premier est muni d'un tube latéral en col de cygne dans lequel, pour éviter les projections, on a soufflé une olive de 20 cm³, de laquelle les matières entraî-

nées mécaniquement peuvent refluer dans le ballon ; le deuxième sert à recueillir le distillat.

On introduit, dans le ballon à distiller, un mélange de 50 g. de dibromhydrine et de deux fois la quantité de quinoléine nécessaire à la réaction, ce qui représente, dans la préparation des divinylbenzènes, 90 g. de quinoléine, et dans celle des dipropénylbenzènes, 80 g.

Le ballon destiné à recueillir le distillat est alors placé, et sera maintenu pendant toute l'opération, dans un mélange de glace et de sel ; on réunit alors l'appareil à une pompe donnant un vide de 3 mm. environ, et on chauffe avec précaution les parois du ballon, au moyen d'un Bunsen tenu à la main ; le mélange ne tarde pas à devenir jaune, puis rouge, et en même temps sa viscosité augmente fortement ; c'est l'indice du début de la réaction ; celle-ci a tendance à s'accélérer d'elle-même, de telle sorte qu'il faut parfois cesser de chauffer à ce moment ; il distille un peu de quinoléine et le contenu du ballon devient solide et est projeté sur les parois. Cette première phase de la réaction montre bien qu'il y a formation d'un produit d'addition intermédiaire. On continue alors de chauffer doucement ; peu à peu le produit solide se décompose en fusant légèrement, en même temps qu'une distillation rapide se produit, qui se poursuit jusqu'à ce que le thermomètre marque de 100° à 120°. A ce moment le contenu du ballon, qui était devenu assez mobile, redevient visqueux et la distillation cesse. On arrête alors l'opération et on recueille le distillat qui est constitué par un mélange de quinoléine et de carbure diéthylénique.

Pour éloigner la quinoléine en excès du mélange distillé nous avons employé, suivant les cas, deux procédés :

1° dans la préparation des divinylbenzènes, la différence des points d'ébullition entre ces carbures et la quinoléine est d'environ 30°, le carbure ayant le point d'ébullition le plus bas ; nous avons donc extrait le carbure du mélange par distillation fractionnée sous une pression de 3 mm. La sépa-

ration est facile et conduit très simplement au carbure pur.

2° Dans la préparation des dipropénylbenzènes, on pouvait craindre que la méthode précédente fût d'une application difficile, par suite du peu de différence entre les points d'ébullition de la quinoléine et des carbures.

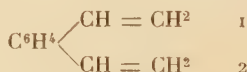
Nous avons donc ajouté au mélange, maintenu dans le mélange réfrigérant, et par petites portions, de l'acide sulfurique étendu d'eau.

Lorsque la couche supérieure ne diminue plus par agitation, on décante le carbure, lave à l'eau, et sèche sur CaCl_2 . Une distillation donne alors le carbure à l'état de pureté.

Rendement de l'opération. — Il est assez bon, eu égard à la fragilité des carbures obtenus, et s'élève, dans la majorité des cas, à 70 o/o, calculé à partir de la dibromhydrine mise en œuvre.

Etude particulière des carbures.

Divinylbenzènes : Orthodivinylbenzène.



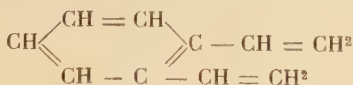
25 g. d'o.dibromhydrine, traités suivant le mode précédent par 50 g. de quinoléine donnent un distillat qui, fractionné avec une bonne colonne, fournit 8 cm³ d'un liquide passant à 53° sous 3 mm. On fait une nouvelle distillation sous 11 mm. ; sous cette pression, le carbure bout à 73°5.

Voici ses constantes :

$$d_4^{21} = 0,934, \quad n_D^{21} = 1,5760.$$

Réfraction moléculaire expérimentale : 46,06 ; théorie pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}$ avec 5 doubles liaisons : 44,05.

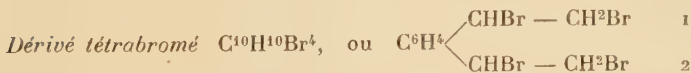
L'exaltation s'élève donc à 2,01, ce qui n'est pas étonnant pour un carbure présentant la constitution :



Analyse. — Subst. : 0,2064; CO² : 0,6944; H²O : 0,1467; C o/o expérim. : 91,76; H o/o : 7,89; th. pour C¹⁰H¹⁰ : C o/o : 92,25; H o/o : 7,75.

L'orthodivinylbenzène se présente à la température ordinaire sous la forme d'un liquide mobile, doué d'une odeur agréable, mais peu prononcée. Refroidi par le chlorure de méthyle, il reste liquide, et il apparaît seulement un louche, même lorsque le carbure est très sec; on peut même observer quelques filaments blancs qui se redissolvent à la température ordinaire, et qui peuvent être attribués à des traces d'un produit polymérisé.

Polymérisation. — Ce carbure peut se conserver plusieurs mois, mais finit cependant pas se polymériser. La lumière semble accélérer cette transformation : un échantillon, laissé sur la table d'expériences s'est polymérisé en quelques semaines, alors qu'un autre échantillon mis à l'obscurité s'est conservé beaucoup plus longtemps. On peut néanmoins dire que, des trois divinylbenzènes que nous avons préparés, c'est l'o. divinylbenzène qui présente nettement la moins grande tendance à la polymérisation.

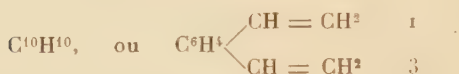


6 g. 5 d'orthodivinylbenzène sont placés en solution dans le chloroforme et à 0°, et on fait tomber goutte à goutte du brome dans la solution; au début l'absorption est très violente, et la solution ne se colore que lorsqu'on a ajouté 5 cm³ de brome soit environ 4 atomes pour une molécule de

carbure. Le dérivé tétrabromé obtenu se présente, par évaporation de la solution chloroformique, et après plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu, sous la forme de cristaux fondant assez mal, entre 71° - 74° .

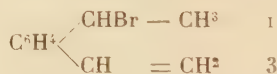
Dosage de brome. — Subst. : 0,2555 ; AgBr : 0,4232 ; Br o/o expérim. : 70,49 : th. pour $C^{10}H^{10}Br^4$; Br o/o : 71,11.

Métadivinylbenzène



Nous avons déjà vu qu'on pouvait l'obtenir par simple distillation dans le vide de la dibromhydrine du bis-(hydroxy-éthyl)-1.3-benzène ; mais la présence de quinoléine facilite la décomposition de la dibromhydrine, et élève le rendement en carbure. On conduit la réaction dans les conditions exposées au début du chapitre.

Traitement par la quinoléine de la monobromhydrine éthylénique



10 g. de monobromhydrine additionnés de 12 g. de quinoléine sont distillés sous 3 mm. On recueille le distillat et le traite à la façon habituelle ; on obtient 4 g. de m. divinylbenzène.

Le métadivinylbenzène est un liquide mobile, incolore, à odeur agréable ; il reste liquide par refroidissement au chlorure de méthyle. Voici ses constantes :

Point d'ébullition 52° sous 3 mm.

$$d_4^{22} = 0,926, \quad n_D^{22} = 1,5745.$$

Réfraction moléculaire expérimentale : 46,36, théorie pour $C^{10}H^{10}$ avec 5 doubles liaisons : 44,05. L'exaltation observée s'élève à 2,31 ce qui est normal, le m.divinylbenzène présentant deux chaînes conjuguées avec le noyau benzénique.

Cryoscopie. — Subst. : 0,4100; acide acétique : 21 g. 45; $\Delta t = 0^{\circ}60$; M. expérim. : 125; th. pour $C^{10}H^{10}$: 130.

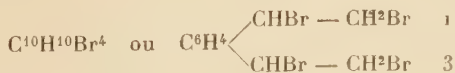
Analyse. — Subst. : 0,2371; CO_2 : 0,7997; H_2O , 0,1665 : C o/o expérim. : 91,98; H o/o 7,80, th. pour $C^{10}H^{10}$: C o/o, 92,25; H o/o : 7,75.

Polymérisation. — Le m.divinylbenzène que nous avons préparé se polymérise avec rapidité; 24 heures après sa préparation, il est déjà partiellement transformé en une gelée transparente, dont la distillation ne permet pas de récupérer le carbure. Cette gelée se transforme avec le temps ou par la chaleur en une matière amorphe, jaunâtre et dure.

D'autre part, le m.divinylbenzène est très sensible à l'action de la chaleur, et sa distillation, même effectuée sous 3 mm. aussitôt après sa préparation laisse toujours une résine abondante.

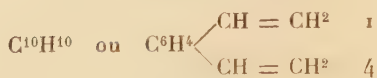
Nous l'utilisons toujours dès sa préparation, et formons son dérivé tétrabromé. Celui-ci se fait aisément à 0° par action du brome sur le carbure en solution dans le chloroforme.

Après évaporation du chloroforme, et recristallisation dans l'alcool aqueux, on obtient des cristaux blancs du tétrabromure :



fondant à 64° .

Dosage de brome. — Subst. : 0,2665; AgBr : 0,4426; Br o/o expérim. : 70,66; th. pour $C^{10}H^{10}Br^4$: Br o/o : 71,11

Paradivinylbenzène

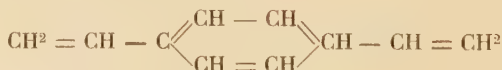
Un mélange de 50 g. de p.dibromhydrine et de 90 g. de quinoléine traités à la manière habituelle, conduisent à un distillat que l'on fractionne, sous 3 mm. avec une bonne colonne; il passe à 52° un produit qui cristallise immédiatement, en paillettes nacrées, dans le tube latéral de la colonne à distiller. La vitesse de cristallisation est extrêmement rapide, et on ne peut le distiller commodément qu'en faisant souder, sur le tube latéral de la colonne, une boule de verre de 100 cm³, dans laquelle on le recueille. On obtient ainsi 12 g. de cristaux. Une nouvelle cristallisation faite à 30°, suivie d'un rapide essorage, donne des cristaux blancs fondant bien à 31°.

La densité et l'indice_D du carbure, pris à 40°, donnent les nombres suivants :

$$d_4^{40} = 0,913, \quad n_D^{40} = 1,5820.$$

Réfraction moléculaire expérimentale : 47,45; théorie pour C¹⁰H¹⁰ avec cinq doubles liaisons : 44,05.

L'exaltation mesurée est donc de 3,40 ce qui est normal, la conjugaison des liaisons étant ici portée à son maximum à cause de la symétrie de la molécule :



comme nous l'avons montré dans la partie théorique.

Cryoscopie. — Subst. : 0,3470; acide acétique : 30 g. 40; $\Delta t = 0,036$; M. expérim. : 124; th. pour C¹⁰H¹⁰ : 130.

Analyse. — Subst. : 0,2123; CO² : 0,7151; H²O : 0,1493; C o/o expérim. : 91,85; H o/o : 7,81; th. pour C¹⁰H¹⁰ : C o/o : 92,25; H o/o : 7,75.

Le paradivinylbenzène que nous avons préparé, comme

son isomère méta, se polymérise rapidement, étant presque entièrement transformé au bout de 24 heures en une gelée transparente, et peu à peu en une résine jaunâtre, donnant par broyage une poudre amorphe insoluble. L'addition d'hydroquinone retarde un peu la polymérisation ⁽¹⁾.

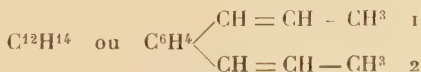
Dérivé tétrabromé. — Le p.divinylbenzène absorbe violemment le brome et donne un dérivé tétrabromé, cristaux peu solubles dans CHCl_3 à froid, solubles à chaud et fondant à 157° , pas très nettement cependant, après plusieurs cristallisations. Il y a évidemment plusieurs isomères possibles dans ce bromure :



Nous n'en avons pas, pour l'instant, tenté la séparation, car nous avons en vue la préparation, à partir du bromure précédent, d'un carbure diacétylénique.

Dosage de brome. — Subst. : 0,1875 ; AgBr : 0,3118 ; Br o/o expérim. : 70,77 ; th. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Br}^4$: Br o/o : 71,11.

Dipropénylbenzènes : orthodipropénylbenzène



On distille sous 3 mm. suivant le mode habituel, un mélange de 50 g. de dibromhydrine du bis-(hydroxypropyl)-1.2-benzène et de 80 g. de quinoléine. Du distillat obtenu on sépare la quinoléine par SO^4H^2 étendu, et sèche la couche huileuse sur CaCl^2 . On recueille à la distillation 13 g. d'un liquide bouillant sous 3 mm. de 89° à 93° .

Une première distillation fractionnée effectuée sous 9 mm. fournit en dehors d'une tête peu abondante :

- 1° Une fraction passant à 105° - 107° ;
- 2° Une fraction passant à 107° - 108° .

(1) Voir partie théorique l'objection de M. Sabetay au sujet de la polymérisation de ce carbure

La densité de la première fraction, égale à 0,95, trop forte pour un carbure de la constitution du dipropénylbenzène, nous montre que cette portion renferme encore probablement de la quinoléine. On la traite donc à nouveau par SO^4H^2 étendu, et le résidu, séché sur CaCl^2 , est réuni à la deuxième fraction.

Une deuxième distillation fractionnée sous 9 mm. donne deux fractions égales de 6 cm³.

Première fraction passant à 108°-108°5 ;

Deuxième fraction passant à 108°5-109°.

Les constantes des deux fractions sont respectivement :

$$\text{Fraction 1 : } d_4^{20,5} = 0,9185, \quad n_D^{20,5} = 1,5760 ;$$

$$\text{Fraction 2 : } d_4^{21} = 0,9263, \quad n_D^{21} = 1,5752 ;$$

auxquelles correspondent les réfractions moléculaires expérimentales :

$$\text{Fraction 1 : R.M.} = 56,93 ;$$

$$\text{Fraction 2 : R.M.} = 56,42 ;$$

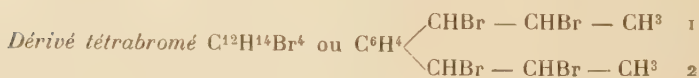
la réfraction moléculaire théorique pour $\text{C}^{12}\text{H}^{14}$ avec 5 doubles liaisons étant 53,08.

On se trouve donc en présence d'exaltations importantes, égales, pour la fraction 1 à 3,85, et pour la fraction 2 à 3,34.

L'odeur des deux fractions est la même et rappelle assez celle de l'o.divinylbenzène.

Refroidies par le chlorure de méthyle, les deux fractions se prennent en masse, et le point de fusion observé est de — 26°.

Analyse de la fraction 2. — Subst. : 0,2084 ; CO^2 : 0,6971 ; H^2O : 0,1671 ; C o/o expérim. : 91,22 ; H o/o : 8,91 ; th. pour $\text{C}^{12}\text{H}^{14}$: C o/o : 91,07 ; H o/o : 8,93.



L'o.dipropénylbenzène en solution chloroformique et à 0° absorbe violemment le brome, à raison de 4 atomes de brome pour une molécule de carbure. On obtient ainsi un sirop qui ne tarde pas à cristalliser et qui, recristallisé dans l'alcool ordinaire fournit des cristaux blancs de tétrabromure, fondant à 86°.

Dosage de brome. — Subst. : 0,2085; AgBr : 0,3259; Br o/o expérim. : 66,47; th. pour $C^{12}H^{14}Br^4$: Br o/o : 66,94.

Absorption d'oxygène par l'o.dipropénylbenzène.

Un échantillon du carbure, placé dès sa préparation dans un tube que l'on scelle après l'avoir vidé d'air, semble se conserver très bien.

Un autre échantillon, laissé à l'air, a acquis au bout de 24 heures une odeur forte et désagréable, qui masque entièrement celle du carbure.

Une goutte de cet échantillon donne alors avec le réactif de Schiff la coloration violette caractéristique des aldéhydes éthyléniques.

Démonstration de l'absorption spontanée de l'oxygène de l'air. — $1/2$ cm³ de carbure est placé dans une cloche courbe, constituée par un tube d'environ 1 m. de long et de 8 mm. de diamètre; dans la partie supérieure, recourbée, on a soufflé une boule retenant le carbure et permettant de l'étaler sur une grande surface. Le tube, plein d'air, est retourné sur le mercure, et on constate une élévation lente et régulière du mercure dans le tube. On remplace l'air du tube par de l'oxygène; l'absorption est alors plus rapide et l'ascension du mercure atteint 60 cm. en une semaine.

Modification des constantes du carbure pendant son oxydation. — On détermine, à intervalles réguliers, la densité et l'indice d'un échantillon de carbure laissé à l'air. Les mesures sont réunies dans le tableau ci-dessous :

	Densités	N _D
Initialement	22° : 0,9271	1,5750
9 ^e jour	25° : 0,9293	1,5730
16 ^e jour	24° : 0,9351	1,5740

La densité du produit croît avec le temps, l'indice semble rester à peu près constant.

Essais d'isolement des produits d'oxydation de l'o.dipropényl-benzène

A. — *Essai de séparation par distillation.* — 10 cm³ d'o.dipropénylbenzène, abandonnés à l'air depuis un mois, sont distillés sous un vide de 2 mm. 5. On recueille :

1° une tête peu abondante (1 cm³) passant entre 87° et 89° et présentant encore l'odeur du carbure.

2° une portion 89-90 (2 cm³) ;

3° une portion 90-92 (2 cm³).

Le thermomètre ne monte pas au-dessus de 92° et il reste dans le ballon un résidu noir et visqueux, indistillable.

Constantes des 2^e et 3^e fractions :

2 ^e fraction	$d_4^{24,5} = 0,9533$	$n_D^{24,5} = 1,5733$
3 ^e fraction	$d_4^{24,5} = 0,9567$	$n_D^{24,5} = 1,5716$

Ces deux fractions donnent au réactif de Schiff la coloration aldéhydique.

B. — *Combinaison bisulfite.* — La fraction 3, mise en solution dans l'éther, et agitée avec une solution à 36°B. de bisulfite de soude, donne des cristaux blancs de combinaison bisulfite. Le résidu liquide, non combiné, et qui représente environ la moitié du produit mis en œuvre, présente l'odeur de l'o.dipropénylbenzène. On est donc en présence, dans la distillation précédente, d'un mélange d'aldéhyde et de carbure non transformé.

L'aldéhyde bout légèrement plus haut que le carbure mais la séparation paraît difficile.

C. — *Semi-carbazone de l'aldéhyde*. — De l'o.dipropénylbenzène, déjà oxydé, est agité avec une solution aqueuse de semi-carbazide, préparée à la manière habituelle. On obtient des cristaux blancs, peu solubles dans l'alcool à froid, solubles à chaud, et fondant bien à 205° après recristallisation.

Analyse. — Subst. 0,2270 ; CO_2 , 0,5407 ; H_2O , 0,1314 ; C o/o expérim. : 64,98 ; H o/o : 6,43.

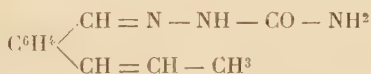
Si l'on admet que cette semi-carbazone est de la forme $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, où R ne contient que C et H, on trouve les proportions suivantes d'oxygène et d'azote :

O o/o expérim. : 7,88 ; N o/o : 20,71.

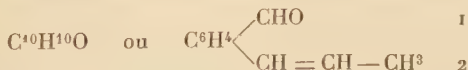
Un corps présentant cette composition centésimale a pour formule :

$(\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{ON}^3)^x$ pour lequel on a C o/o : 65,02 ; H o/o : 6,40 ; N o/o : 20,69 ; O o/o : 7,88.

Pour $x=1$ on peut écrire ce corps :

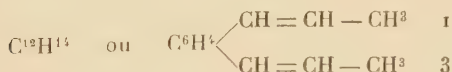


qui est la semi-carbazone d'une aldéhyde propénylbenzoïque :



Cette analyse, et le point d'ébullition de 92° sous 2 mm. 5, acceptable pour un corps de cette constitution, rendent probable la formation de cette aldéhyde dans l'oxydation spontanée de l'o.dipropénylbenzène. Nous nous proposons d'ailleurs de préciser cette étude.

Métadipropénylbenzène :



La préparation de ce carbure est identique à celle de l'o.dipropénylbenzène, et fournit finalement un liquide bouillant sous plusieurs degrés, de 117° à 120° sous 14 mm. dont voici les constantes :

$$d_4^{24} = 0,9221 \qquad n_D^{24} = 1,5780.$$

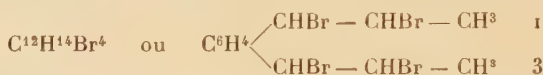
Réfraction moléculaire expérimentale : 56,89 ;

Th. pour $C^{12}H^{14}$ avec 5 doubles liaisons : 53,08.

Exaltation : 3,81.

Analyse. — Subst. 0,1874 ; CO_2 , 0,6239 ; H_2O , 0,1509. C o/o expérim. : 90,82 ; H o/o : 8,95 ; th. pour $C^{12}H^{14}$: C o/o : 91,07 ; H o/o : 8,93.

Dérivé tétrabromé. — L'absorption du brome est facile à froid, et donne des cristaux de dérivé tétrabromé :



fondant à 98° - 99° , après plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Dosage de brome. — Subst. 0,2279 ; AgBr, 0,3606 ; Br o/o expérim. : 67,31 ; th. pour $C^{12}H^{14}Br^4$; Br o/o : 66,94.

Absorption d'oxygène par le carbure.

Cette absorption se produit dans les mêmes conditions que pour l'o.dipropénylbenzène, et a donné lieu de notre part aux mêmes expériences.

Essai de distillation du produit oxydé : Faite sous 3 mm. avec 10 cm³ de produit, cette distillation nous a fourni 2 cm³ d'un liquide à odeur forte, passant à 95° :

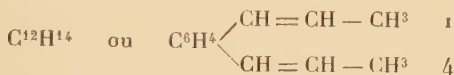
$$d_4^{19} = 0,966 \qquad n_D^{19} = 1,5795.$$

Nous en avons fait la combinaison bisulfite dans les mêmes conditions que précédemment, et il reste un résidu important non combiné.

La semi-carbazone correspondante fournit des cristaux

blancs fondant à 226°, dont nous n'avons pu encore faire l'analyse.

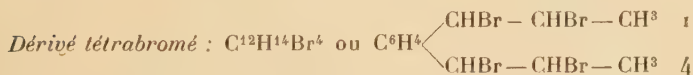
Paradipropénylbenzène :



L'action de la quinoléine sur la dibromhydrine du bis-(hydroxy-propyl).1.4.benzène, faite à la manière habituelle donne un distillat d'où, par action de SO^4H^2 étendu, des cristaux abondants se séparent. On essore, et après cristallisation dans l'alcool, on obtient des cristaux fondant mal entre 53° et 58°. Plusieurs cristallisations n'améliorant pas le point de fusion, on distille le produit, sous 2 mm. 1, avec la colonne qui nous a servi à distiller le p.divinylbenzène. On recueille :

1° une tête de distillation, qui fournit à nouveau le point de fusion 53°-58° ;

2° une portion 96-97°, qui après cristallisation dans l'alcool, donne un point de fusion net à 63°. C'est le point de fusion observé par M. Quelet ⁽¹⁾, lorsqu'il a obtenu, avant nous, le p.dipropénylbenzène.



Fait à froid en solution chloroformique, il se présente, après deux cristallisations dans l'alcool ordinaire, sous forme de cristaux fondant bien à 187°. Le point de fusion du même corps, observé par M. Quelet ⁽²⁾ est de 168°-169°. Devant cette différence, nous avons jugé utile de doser le brome dans ce dérivé, ainsi que de faire une cryoscopie et une analyse du carbure.

⁽¹⁾ R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 45 (1929), 272.

⁽²⁾ *Loc. cit.*

Dosage de brome. — Subst. : 0,2893 ; AgBr : 0,4509 ; Br o/o expérim. : 66,54 ; th. pour $C^{12}H^{14}Br^4$: Br o/o : 66,94.

Cryoscopie du carbure f. 63. — Subst. : 0,4769 ; acide acétique : 29 g. 4 ; $\Delta t = 0,39$; M. expérim. : 162 ; th. pour $C^{12}H^{14}$: M : 158.

Analyse du carbure f. 63. — Subst. : 0,2228 ; CO^2 : 0,7454 ; H^2O : 0,1785 ; C o/o : expérim. : 91,25 ; H o/o : 8,90 ; th. pour $C^{12}H^{14}$: C o/o : 91,07 ; H o/o : 8,93.

Devant le résultat de ces analyses on peut penser que si M. Quelet a bien obtenu le carbure fondant à 63° , il n'a pas effectué la bromuration sur ce corps pur même, mais sur une fraction moins purifiée. Nous-même, effectuant initialement la bromuration sur un échantillon de carbure fondant à 53° - 58° , avons obtenu un tétrabromure fondant assez mal à 172° après plusieurs cristallisations, et dont l'analyse avait été très satisfaisante. Il serait peut-être possible de séparer, du tétrabromure brut, plusieurs isomères stéréochimiques.

Absorption d'oxygène par le p.dipropénylbenzène.

Ce corps absorbe l'oxygène de l'air dans les mêmes conditions que ses isomères ; son agréable odeur anisée se modifie très rapidement ; il se liquéfie en donnant une huile jaunâtre qui se prend peu à peu en une résine.

Un échantillon du même carbure, placé en un tube vidé et scellé, conserve depuis son bel état cristallisé.

Distillation du produit d'oxydation. — Elle donne seulement quelques gouttes d'un liquide passant à 97° sous 3 mm., donnant la coloration aldéhydique avec le réactif de Schiff, et devenant très visqueux au bout de peu de temps.

Nous avons extrait, comme dans les cas précédents, du produit d'oxydation une semi-carbazone, produit jaune clair, très peu soluble dans l'alcool, et qui portée sur le bloc Maquenne ne fond pas, mais se transforme dès 280° en une matière brunâtre.

Analyse de la résine résultant de l'oxydation du p.dipropénylbenzène. — Une portion de cette résine rougit lentement par action du réactif de Schiff.

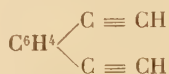
Analyse. — Subst. : 0,2730; CO^2 : 0,7009; H^2O : 0,1583; C o/o expérim. ; 78,00; H o/o : 6,44.

Proportion d'oxygène calculée par différence O o/o : 23,56; composition centésimale théorique du composé $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^3$: C o/o : 69,90; H o/o : 6,79; O o/o : 23,31.

CHAPITRE IV

LES CARBURES DIACÉTYLÉNIQUES VRAIS

PRÉPARATION DES DIÉTHINYLBENZÈNES



A. — *Paradiéthinylbenzène*



On le prépare par action de la potasse en solution alcoolique sur le dérivé tétrabromé du paradivinylbenzène.

Mode opératoire. — 22 g. de p.divinylbenzène tétrabromé fondant à 157° sont dissous à chaud dans le minimum d'alcool absolu, et la solution est portée à l'ébullition dans un ballon de 500 cm³ surmonté d'un réfrigérant. On y fait tomber peu à peu, par une ampoule à robinet, une solution alcoolique de potasse préparée de la façon suivante : on dissout à chaud dans 200 cm³ d'alcool absolu 50 g. de potasse caustique, ce qui représente quatre fois la quantité nécessaire à l'élimination de l'HBr du tétrabromure.

Au début de l'addition de la solution alcoolique de potasse, une vive ébullition se produit, tandis que du bromure de potassium se dépose sur les parois du ballon. On agite fréquemment, en continuant d'ajouter la potasse ; on continue de porter à l'ébullition pendant 1 heure après que

tout a été introduit. On laisse refroidir, jette le contenu du ballon dans 1 litre d'eau, et extrait à l'éther. La solution étherée est lavée plusieurs fois pour éliminer l'alcool, puis séchée sur CO^3K^2 . On distille la majeure partie de l'éther, et la solution restante est laissée dans un cristalliseur, où elle abandonne par évaporation 5 g. de cristaux jaunâtres présentant une forte odeur d'anis. On les purifie par cristallisation dans l'acide acétique étendu de 30 o/o de son poids d'eau. On obtient ainsi de beaux cristaux jaunes fondant à 95^0 qui sont constitués par le p.diéthynylbenzène attendu.

En effet :

Ils précipitent en jaune orangé le chlorure cuivreux ammoniacal, et en jaune le nitrate d'argent alcoolique et le nitrate d'argent ammoniacal.

Cryoscopie. — Subst. : 0,5833 ; acide acétique : 39 g. ; Δt : 0^046 ; M. expérim. : 127 ; th. pour C^{10}H^6 : 126.

Analyse. — Subst. : 0,2239 ; CO^2 : 0,7774 ; H^2O : 0,0991 ; C o/o expérim. : 94,69 ; H o/o : 4,92 ; th. pour C^{10}H^6 : C o/o : 95,20 ; H o/o : 4,80.

Les cristaux de p.diéthynylbenzène présentent une odeur très agréable et très fine d'anis. Ils se conservent sans altération à l'obscurité ; à la lumière, ils se colorent, assez rapidement, en violet, puis en brun.

Précipité argentique. — Le précipité argentique, obtenu à la manière habituelle dans un excès de nitrate d'argent alcoolique, est difficilement soluble dans l'alcool, même à chaud. Chauffé sur le bloc Maquenne, ce précipité argentique déflagre sans fondre à 280^0 .

Ce précipité, dosé suivant la méthode classique, donne les résultats suivants :

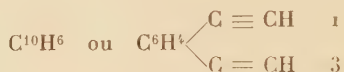
Dosage d'argent. — Subst. : 0,3633 ; AgCl : 0,3090 ; Ag o/o expérim. : 63,99 ; th. pour $\text{NO}^3\text{Ag}.\text{AgC} \equiv \text{C} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Ag}.\text{NO}^3\text{Ag}$: Ag o/o : 63,53.

Il faut remarquer, au sujet de cette analyse, que la proportion théorique d'Ag contenu dans le précipité argentique

est justement la même que la proportion d'Ag dans le nitrate d'Ag.

L'analyse précédente, si elle permet de conclure que l'on se trouve bien en présence d'un dérivé argentique issu d'un composé deux fois acétylénique vrai, ne permet pas, par contre, de statuer sur le nombre de molécules entières de nitrate d'argent associées au composé argentique.

B. — *Métadiéthynylbenzène*



La préparation de ce carbure est la même que celle de son isomère para. L'action de la potasse est cependant plus difficile, et on chauffe plusieurs heures à l'ébullition après avoir ajouté la potasse. Après traitement habituel et distillation de l'éther, on distille sous 15 mm. le liquide restant; on recueille alors un liquide bouillant à 78°, présentant une odeur alliacée assez désagréable.

Par refroidissement dans un mélange réfrigérant, le liquide cristallise; le point de fusion des cristaux est de — 205.

$$d_4^{18} = 0,9669, \quad n_D^{18} = 1,5841.$$

Réfraction moléculaire expérimentale : 43,62;

Th. pour C^{10}H^6 avec 3 doubles liaisons et 2 triples liaisons . 40,77;

L'exaltation s'élève à 2,85.

Analyse. — Subst. : 0,3112; CO_2 : 1,0785; H_2O : 0,1358; C o/o expérim. : 94,50, H o/o : 4,85; th. pour C^{10}H^6 : C o/o : 95,20, H o/o : 4,80.

Ce liquide est bien le m.diéthynylbenzène attendu; il précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal, en blanc le nitrate d'argent alcoolique.

Précipité argentique. — Ce précipité, lavé à l'alcool, est dosé à la manière habituelle :

Dosage d'argent. — Subst. : 0,1396, AgCl : 0,1167, Ag o/o expérim. : 62,91; th. pour $C^{10}H^4Ag^2$, $2NO^3Ag$: Ag o/o : 63,53.

Ce précipité argentique, chauffé sur le bloc Maquenne, fuse sans fondre, vers 280° .

C. — *Orthodiéthynylbenzène.*

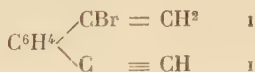


Action de la potasse en solution alcoolique et en grand excès sur le dérivé tétrabromé. — 24 g. de dérivé tétrabromé de l'orthodivinylbenzène sont traités par 4 fois la quantité théorique de potasse dissoute dans 3 fois son poids d'alcool.

Après extraction à l'éther on obtient :

1° Quelques gouttes d'un liquide passant vers 85° sous 13 mm., et qui précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal.

2° 2 cm³ d'un liquide passant à 131° sous 13 mm., qui précipite aussi le chlorure cuivreux ammoniacal, mais renferme encore du brome, et qui est constitué par le monobromure acétylénique vrai :



ainsi qu'on nous le verrons plus loin.

Le reste du liquide issu de la réaction de la potasse refuse de distiller et se décompose.

Une deuxième opération, faite dans les mêmes conditions que précédemment, mais en prolongeant à l'ébullition pendant 6 heures l'action de la potasse, ne donne pas de meilleurs résultats :

On recueille, vers 80° sous 3 mm., quelques décigrammes d'un produit cristallisé en paillettes nacrées, qui présente l'odeur caractéristique du naphthalène et fond à 80° . Il dispa-

rait rapidement par sublimation à la température ordinaire.

On recueille ensuite des produits plus condensés, passant au-dessus de 150° sous 3 mm. et qui ne renferment pas de brome, ni ne présentent la fonction acétylénique.

La potasse ne peut donc convenir pour la préparation de l'o.diéthynyl-benzène.

Action de l'éthylate de sodium en quantité théorique sur le dérivé tétrabromé. — On dissout 4 g. 5 de Na dans 100 cm³ d'alcool absolu, et on fait tomber goutte à goutte cette solution dans une solution de 22 g. de dérivé tétrabromé dans l'alcool absolu, en maintenant l'ébullition. On observe un dépôt de BrNa qui va en augmentant et on arrête la réaction 1 heure après l'introduction de l'éthylate de Na.

Le produit de la réaction, jeté dans l'eau, est extrait à l'éther à la façon habituelle; la distillation permet, après élimination de l'éther de séparer trois fractions :

1° On commence à distiller sous 10 mm. et on recueille 2 cm³ d'un liquide passant entre 78° et 82°, présentant une odeur caractéristique ;

2° On continue la distillation sous 3 mm. et on recueille :

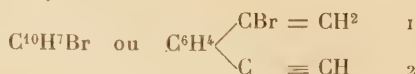
A. — Une fraction bouillant entre 95°-110° ;

B. — Une fraction bouillant entre 119°-126°.

Fraction A. — Après plusieurs distillations fractionnées sous 11 mm. on obtient un liquide bouillant à 127°, sous cette pression :

$$d_4^{21,5} = 1,4105, \quad n_D^{24,5} = 1.6321.$$

Son odeur rappelle un peu celle de l'o.di-éthynylbenzène. Il contient encore du brome, mais donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal un précipité jaune, et avec le nitrate d'argent alcoolique un précipité blanc, indiquant ainsi une fonction acétylénique vrai. On est en présence du *monobromure acétylénique vrai* :



ainsi que le montrent ses propriétés, et les analyses suivantes :

Dosage de brome. — Subst. : 0,2203 ; AgBr : 0,2011 ; Br o/o expérim. : 38,84 ; th. pour $C^{10}H^7Br$: Br o/o : 38,65.

Le dosage de brome est rendu difficile par le fait que le corps fuse facilement par élévation de température, et projette alors la chaux à l'extérieur du tube de dosage. Il faut mélanger intimement le corps avec une assez grande quantité de chaux.

Précipité argentique acétylénique. — Ce précipité, obtenu avec le nitrate d'argent alcoolique, est lavé à l'alcool, séché à basse température ; on y fait un dosage d'argent :

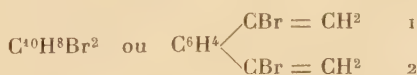
Dosage d'argent. — Subst. : 0,2536, AgBr ; 0,1980, Ag o/o expérim. : 45,08 ; th. pour : $C^6H^4 \begin{cases} CBr = CH^2 \\ C \equiv C \end{cases} \equiv C.Ag.NO^3Ag$ Ag o/o : 44,63.

Le monobromure acétylénique vrai, traité par la quantité théorique d'éthylate de Na, conduit à de l'o.diéthynylbenzène.

Fraction B. — Redistillé sous 2 mm. ce liquide donne, en dehors d'une tête peu abondante, une portion bouillant à $125^{\circ}-126^{\circ}$.

$$d_4^{23} = 1,714, \quad n_D^{23} = 1,6366.$$

C'est l'o.dibromure diéthylénique :



ainsi que l'indique le dosage de brome :

Subst. : 0,1908 ; AgBr : 0,2470 ; Br o/o expérim. : 55,08 ; th. pour $C^{10}H^8Br^2$: Br o/o : 55,55.

Traité par l'éthylate de Na, il perd également de l'acide bromhydrique, et donne du carbure diacétylénique et du monobromure acétylénique.

o.diéthynylbenzène. — Le résultat de plusieurs opéra-

tions est distillé sous 14 mm. et fournit un liquide bouillant à 82°. Il présente une odeur caractéristique, moins forte que celle de son isomère méta :

$$d_4^{17,5} = 0,9788, \quad n_D^{17,5} = 1,5915.$$

Réfraction moléculaire expérimentale : 43,63.

Th. pour $C^{10}H^6$ avec 3 doubles liaisons et 2 triples : 40,77.

L'exaltation s'élève à 2,86.

Ce liquide cristallise par refroidissement énergique, et les cristaux fondent à -20° .

Il précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal, en blanc le nitrate d'Ag alcoolique.

Analyse du carbure. — Subst. : 0,2095 ; CO_2 : 0,7294 ; H_2O : 0,0915 ; C o/o expérim. : 94,94 ; H o/o : 4,85 ; th. pour $C^{10}H^6$: C o/o : 95,20 ; H o/o : 4,80.

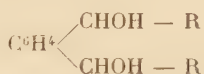
Précipité argentique acétylénique. — Préparé et dosé à la manière habituelle, le précipité a donné les résultats suivants :

Subst. : 0,3650 ; AgCl : 0,3056 ; Ag o/o expérim. : 63,01 ; th. pour $C^{10}H^4Ag^2 \cdot 2NO^3Ag$: Ag o/o : 63,53.

IV. CONCLUSION

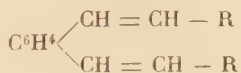
En résumé, le travail précédent comprend :

1^o Une méthode simple et générale, suivant un procédé classique, de préparation de quantités importantes des glycols benzéniques de la forme :

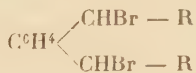


par action des réactifs de Grignard sur les aldéhydes phtaliques, dont nous avons montré, après plusieurs auteurs, la facile accessibilité.

2^o Une étude des conditions de passage de ces glycols benzéniques aux carbures diéthyléniques :

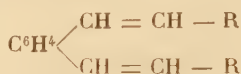


qui nous a conduit, d'une part à examiner les conditions d'une déshydratation directe, et d'autre part à mettre au point une préparation facile et générale de leurs dibromhydrines ;



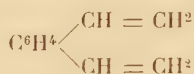
3^o Une étude de la stabilité des dibromhydrines précédentes, étude qui nous a permis de mettre en évidence un processus de décomposition par la chaleur, intéressant comme mode de formation des carbures diéthyléniques déjà cités.

4° Une méthode générale de passage des dibromhydrines aux carbures diéthyléniques :

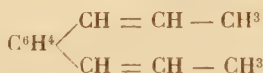


qui nous a fourni ces carbures avec un bon rendement.

5° Une étude de ces carbures, et en particulier des conditions de stabilité de ces corps. Elle nous a permis, d'une part, de constater la facile polymérisation des divinylbenzènes :

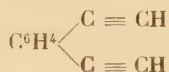


et, d'autre part, d'observer une transformation intéressante des dipropénylbenzènes :



résidant dans l'absorption spontanée, à la température ordinaire, de l'oxygène de l'air par ces carbures ; si l'étude de cette transformation n'est pas terminée, les résultats acquis, mentionnés au cours de ce travail, permettent déjà d'entrevoir le sens de cette transformation.

6° Une méthode de passage des divinylbenzènes aux carbures diacétyléniques vrais :



et la description des trois carbures isomères que nous avons obtenus, ainsi que celle de certains composés intermédiaires que nous avons pu saisir.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les Idées modernes sur la notion d'acidité.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 juillet 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

